

INSTITUT DE PHYSIQUE DE L'UNIVERSITE DE NEUCHÂTEL

**APPLICATION DE LA CANALISATION DE PROTONS DE 100 KEV A
L'ETUDE DE LA STRUCTURE SUPERFICIELLE DE LA GLACE
A BASSE TEMPERATURE**

THESE PRESENTÉE A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE NEUCHÂTEL
POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

PAR
JOHANN HUBER
PHYSICIEN DIPLOME

AVRIL 1974



Digitized by the Internet Archive
in 2026

INSTITUT DE PHYSIQUE DE L'UNIVERSITE DE NEUCHÂTEL

APPLICATION DE LA CANALISATION DE PROTONS DE 100 KEV A
L'ETUDE DE LA STRUCTURE SUPERFICIELLE DE LA GLACE
A BASSE TEMPERATURE

THESE PRESENTEE A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE NEUCHÂTEL
POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

PAR
JOHANN HUBER
PHYSICIEN DIPLOME

AVRIL 1974

UNIVERSITY OF LEIDEN

UNIVERSITY OF LEIDEN
LIBRARY
LEIDEN

UNIVERSITY OF LEIDEN
LIBRARY
LEIDEN



UNIVERSITY OF LEIDEN
LIBRARY
LEIDEN

UNIVERSITY OF LEIDEN

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Application de la canalisation de protons
de 100 keV à l'étude de la structure
superficielle de la glace à basse
température
de M on sieur Johann Huber

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

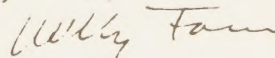
La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel,
sur le rapport des membres du jury,

Messieurs les professeurs C. Jaccard,
J. Rossel et M. Aegerter

autorise l'impression de la présente thèse sans exprimer
d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Neuchâtel, le 19 décembre 1974

Le doyen :



Willy Form

Table des matières
=====

Résumé	I
1. <u>Introduction</u>	
1.1. Aperçu historique	1
1.2. Méthodes générales de mesure de canalisation	4
1.3. Diffusion élastique	6
2. <u>Structure et surface de la glace</u>	13
3. <u>Dispositif de mesure</u>	
3.1. Accélérateur électrostatique et faisceau	20
3.2. Chambre à réaction	25
3.3. Caractéristique du vide	34
4. <u>Résultats expérimentaux et interprétation</u>	
4.1. Conditions expérimentales permettant la canalisation axiale	41
4.2. Angle critique	48
4.3. Rendement minimal	57
4.4. Dégâts de radiation	62
4.5. Surface de la glace	65
4.6. Effets à basse température ($T < -150^{\circ} \text{C}$)	81
5. <u>Conclusions</u>	85

Remerciements

Bibliographie

Curriculum vitae

R E S U M E

Les premières mesures de canalisation selon les axes cristallins $\langle 00.1 \rangle$ et $\langle 10.0 \rangle$ dans la glace hexagonale sont présentées. La structure des couches superficielles d'un échantillon monocristallin sans et avec dépôt de vapeur d'eau est étudiée entre -70°C et -185°C par rétrodiffusion à 150° de protons de 100 keV. On analyse l'énergie finale de ces derniers, les pertes subies dans la matière déterminant la profondeur de rétrodiffusion. La résolution du système d'analyse, consistant en une jonction Si(Au), refroidie à -80°C , et une électronique d'amplification de très faible bruit de fond, est de 3.5 keV, correspondant à une imprécision en profondeur de $\pm 100 \text{ \AA}$.

Le goniomètre, les systèmes de mesure et de neutralisation de la charge des protons sont décrits. Un soin particulier est voué à la qualité du vide. Une pompe turbomoléculaire, protégée côté vide préliminaire par une trappe d'azote liquide, garantit un gaz résiduel exempt d'hydrocarbures dans la chambre à réaction ($p = 5.10^{-7} \text{ Torr}$), où une enceinte froide ($F = 500 \text{ cm}^2$, $T = -196^{\circ}\text{C}$) protège en plus l'échantillon de glace, réduisant encore considérablement toutes les pressions partielles des gaz condensables, (p.ex. celle de la vapeur d'eau à 2.10^{-9} Torr correspondant à une température de rosée de -133°C). Une surface cristalline, préparée par sublimation à -70°C , est au-dessus de -133°C pratiquement exempte de contamination; en-dessous de cette température, la déposition de la vapeur d'eau est inévitable (3-5 monocouches/heure).

Les résultats suivants sont obtenus: Les paramètres de canalisation, l'angle critique ψ_1 et le rendement minimal χ d'une surface sans couches adsorbées, sont comparés avec les formules de Barrett. On n'observe pas de déviations significatives pour des mesures dans lesquelles les dégâts de radiation du faisceau de protons sont négligeables.

L'état de la surface se manifeste dans les spectres canalisés, qui présentent un pic caractéristique à l'endroit de la surface, rendant compte du désordre superficiel. L'aire d'un pic correspondant à la présence de seulement deux monocouches désordonnées est déjà suffisamment grande

pour pouvoir être détectée. De même, un changement de structure modifierait en général les paramètres de canalisation et ainsi la hauteur du spectre canalisé.

Aucun désordre anormal n'est observé entre -70°C et -185°C dans les monocouches extérieures d'une surface fraîchement préparée, sur laquelle la déposition de couches adsorbées est encore négligeable. La surface du cristal est stable en ce sens qu'aucune transition spontanée (p. ex. hexagonale-cubique ou bien hexagonale-amorphe) ne peut être mise en évidence, alors que les mesures de diffraction ont prouvé l'existence de trois phases (hexagonale, cubique et amorphe) dans les pellicules formées par déposition de vapeur d'eau sur un substrat non cristallin. La canalisation permet d'étudier la croissance cristalline sur un substrat cristallin de glace. La déposition se fait, d'une part, par amenée de vapeur d'eau depuis l'extérieur (condensation rapide), d'autre part, par condensation lente (3-5 monocouches/heure) de la vapeur résiduelle dans la chambre.

A -125°C , la croissance épitaxiale de plusieurs milliers d'Angströms par condensation rapide est mise en évidence. On montre que l'épitaixie complète ne se fait que sur une surface parfaitement propre et cristalline. Les défauts de structure ne permettent pas de préciser définitivement si la structure est hexagonale ou cubique.

A -150°C , la qualité cristalline du dépôt dépend essentiellement de la vitesse de déposition. La condensation lente donne une structure encore fortement ordonnée ($\chi_{\min}=0.22$ après 46 heures et $\chi_{\min}=0.25$ après 70 heures de stockage), qui pourrait être la phase cubique.

Au contraire, la déposition rapide donne lieu à des pellicules presque sans effet canalisant, mais une faible recristallisation est observée, qui indique que la phase amorphe doit être métastable à cette température.

A -174°C , aucune structure avec une orientation préférentielle des axes cristallins principaux ne se manifeste dans le dépôt. L'épitaxie n'est plus possible et la phase amorphe est stable parce qu'aucune réoordination n'a jamais été observée à cette température.

Au-dessous de -150°C , une augmentation anormale des défauts créés par les protons incidents est mise en évidence. En accord avec d'autres mesures de la constante diélectrique, des constantes élastiques et de la chaleur spécifique, ce comportement de la glace s'explique soit par une transition de phase - probablement métastable - qui est provoquée dans notre cas par l'apport d'énergie des protons, soit par la création de défauts interstitiels et de lacunes, qui provoquent une forte distorsion du réseau dans leur voisinage.

1. INTRODUCTION

1.1. Aperçu historique

La spectroscopie de la radiation électromagnétique livrant des raies bien distinctes d'absorption ou d'émission, pratiquée au début de ce siècle, est à la base de notre compréhension des phénomènes à l'échelle atomique. La diffraction des rayons X prouve en 1912 l'existence d'une structure bien déterminée et ordonnée de la matière cristalline.

La même année, J. Stark /1/ constitue un modèle pour l'interaction des projectiles chargés dans la structure ordonnée d'un cristal et il arrive à la conclusion que la pénétration devrait être plus profonde dans les canaux (Kristallschächte) d'un cristal que dans la matière amorphe. Cette idée de la canalisation (cf. fig. 1) est exacte, mais elle ne sera vérifiée que 50 ans plus tard.

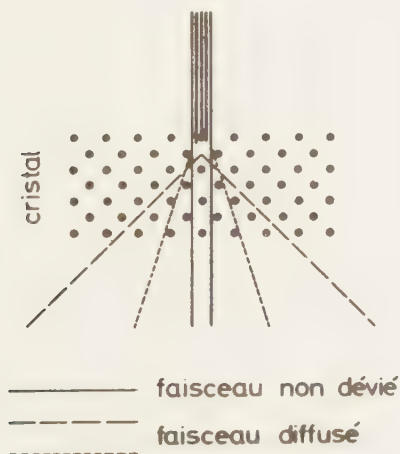


Fig. 1 Canalisation de la radiation corpusculaire selon J. Stark /1/

En même temps, les résultats de Laue provoquent l'intérêt des Bragg, père et fils, qui cherchent une explication différente de la diffraction. Plus tard, le fils Bragg évoquera ceci:

" I undertook some experiments at Leeds that summer 1912, to see whether we can explain v.Laue's spots by shooting of particles down avenues in the crystal lattice rather than by the diffraction of waves, - experiments, which were of course abortive. " (cité dans /11/)

Oubliées pendant plusieurs décennies, ces idées d'une interaction spécifique, corrélée à la périodicité du réseau pour une radiation corpusculaire sous forme d'ions énergétiques, sont reprises en 1957, quand R.H. Silsbee /8/ formule une nouvelle hypothèse fondamentale concernant le taux de production de défauts de Frenkel introduit par E.P. Wigner en 1942 /9/. Il postule que, dans la matière cristalline, le transfert aussi bien de l'énergie que du moment cinétique peut être fortement lié à la périodicité du réseau. Lehmann et Leibfried /10/ démontrent que certaines impulsions de recul sont focalisées par des chocs élastiques successifs et corrélés les uns avec les autres dans une cascade de collision dans des directions de chaînes à structure compacte.

Ce sont avant tout deux publications, présentées à Paris en décembre 1961, lors d'une conférence concernant les questions de bombardement ionique, qui montrent le chemin pour la recherche ultérieure. Fluit et ses collègues /2/ ont examiné le décapage par bombardement ionique de monocristaux de cuivre en fonction de l'angle d'incidence et de la température de la cible. Seule une variation appréciable du taux de pulvérisation est observée en fonction de l'orientation du cristal, l'effet dû à la température étant faible.

Robinson et ses collègues /3/ prédisent une "focalisation de tunnel" pour une petite fraction des particules partant d'un noeud du réseau avec une énergie de recul de 10 keV. Leurs résultats sont encore pré-

liminaires et basées sur la simulation de toutes les trajectoires possibles, dans un programme de type Monte-Carlo, en tenant compte de la structure du réseau, qui était jusqu'alors négligée dans l'approximation d'une distribution aléatoire des centres de collision.

A cette époque, 3 groupes - J.A. Davies à Chalk River, H.O. Lutz et R. Sizmann à Munich et R.S. Nelson à Harwell - essaient de mettre en évidence par l'expérience l'existence des portées extrêmement grandes prédites auparavant pour certaines directions privilégiées le long des axes principaux.

Davies étudie en 1962 l'influence d'une déformation plastique par les défauts créés par irradiation de neutrons à 1.8° K dans des échantillons de cuivre et d'aluminium /4/. Ses résultats ne sont pas explicables avec les modèles habituels. Le premier, il réussit, l'année suivante, à prouver l'effet du réseau cristallin dans un travail /5/ intitulé "Experimental evidence for the increase of heavy ion ranges by channeling in crystalline structure".

Lutz et Sizmann /6/ publient quelques semaines plus tard un article faisant état de portées plus longues observées dans des monocristaux de Cu et de GaAs. La méthode de mesure est la même: les cristaux sont irradiés parallèlement aux directions préférentielles avec une substance radioactive qui sert de "traceur". L'activité avant et après l'ablation de quelques monocouches donne directement la concentration dans la couche dissoute et, par pas successifs, la distribution complète du profil de pénétration. Pour ces mesures, des progrès décisifs sont faits dans la technique d'ablation des monocouches atomiques. Dans le cas de l'aluminium, Davies utilise la méthode de l'oxydation anodique suivie de dilution dans un bain d'acide approprié et Lutz la méthode de décapage ionique. La technique d'interférométrie dans le microscope de Talanski permet la mesure d'épaisseurs de quelques centaines de monocouches.

La même année, Nelson et Thompson /7/ mesurent la transmission de protons de 75 keV à travers une pellicule partiellement cristalline d'or

d'environ 1000 monocouches, préparée par épitaxie sur du mica. On observe une transparence plus forte dans certaines directions privilégiées que dans les directions aléatoires.

Depuis, l'étude de l'effet par plusieurs méthodes a été continuellement intensifiée. Ces mesures, qui se sont assez raffinées avec le temps, donnent maintenant lieu à des applications aux problèmes physiques et techniques. Le domaine d'énergie des particules incidentes va de quelques centaines d'eV jusqu'à plusieurs centaines de MeV, aussi bien pour des particules légères, électrons et positrons, que pour les particules plus lourdes, des protons jusqu'aux ions de masse élevée, et on envisage de faire de la canalisation avec d'autres particules élémentaires chargées, par exemple, des pions et des muons.

1.2. Méthodes générales de mesure de canalisation

Tous les types de réactions nucléaires et atomiques produites par des ions dans des collisions à courte distance et appelées alors secondaires sont largement réduits lorsque ceux-ci sont bien canalisés. Dans les deux exemples suivants de réactions nucléaires, l'intensité de la radiation émise en fonction de l'angle d'incidence a un minimum prononcé lorsqu'il y a canalisation:



Pour la première réaction, l'énergie de seuil est de 2.1 MeV. La seconde a deux résonances d'une largeur restreinte de 0.5 keV à 1.381 et 1.388 MeV. Les protons entrent dans la matière avec une énergie cinétique supérieure à ces valeurs et perdent peu à peu une partie de cette dernière par freinage inélastique. Ces réactions se font alors à une profondeur déterminée par les valeurs de seuil ou de résonance. Par choix d'énergie initiale, elles sont ainsi limitées soit à une certaine pro-

fondeur de pénétration, soit à une région fine près de la surface. On voit donc qu'elles rendent possible l'étude d'une région déterminée dans le cristal.

La canalisation peut être appliquée aussi à l'étude des réactions nucléaires; elle permet de déterminer des temps de désintégration nucléaire extrêmement courts /12,13/ et, d'autre part, de polariser un faisceau de deutérons lors du passage à travers un cristal mince de Ni magnétisé /14/.

Il existe d'ailleurs des effets secondaires à l'échelle atomique qui présentent un comportement anisotrope et qui sont cependant moins sensibles à la canalisation que dans le cas nucléaire.

Les effets atomiques sont ceux qui ne mettent en jeu que les propriétés de la distribution électronique du cristal et qui se décomposent en deux catégories:

Pour la première, les projectiles doivent approcher de près les noyaux et produisent une excitation localisée et anisotrope.

Pour la seconde, les projectiles restent en dehors d'une certaine zone critique et les excitations ont une distribution spatiale étendue (par exemple plasmons).

Le comportement dû à la canalisation est donc tout différent selon qu'on considère l'émission de rayons X (couches internes) ou l'émission de photons des niveaux excités ou dus aux transitions interbandes (couches externes).

Sans entrer dans des détails qui seront traités dans une thèse en préparation /56/, nous nous limitons ici à citer ces effets.

L'anisotropie du réseau se manifeste aussi dans des phénomènes d'érosion pendant un décapage ionique, qui est fortement lié au taux de dégâts de radiation. Ce dernier varie de même en fonction de l'orientation du cristal. Il n'est donc pas du tout étonnant que la nature ordonnée du réseau se manifeste non seulement par ces effets secondaires, mais aussi, comme nous le verrons, d'une façon plus nette dans les événements de diffusion élastique.

1.3. Diffusion élastique

C'est une méthode très avantageuse, qui consiste en la mesure de l'intensité du faisceau élastiquement diffusé sous de grands angles dans une collision unique du type Rutherford. Etant donné que c'est la méthode de mesure que nous avons choisie dans ce travail, elle est discutée maintenant d'une manière très détaillée.

De nombreuses applications possibles à des problèmes physiques et, le plus souvent, techniques, résumées dans le tableau 1, montrent son importance. Cette méthode nous semble être la plus efficace. De plus, il s'agit d'un principe de mesure élégant parce que simple et il présente une grande souplesse, car il s'applique, sous diverses formes, à tous les matériaux conducteurs et isolants.

Spécifions d'abord le domaine de validité de la théorie classique de la diffusion coulombienne entre deux charges ponctuelles, à l'aide d'un formalisme général introduit en 1968 par J. Lindhard /15/ en traitant le freinage des ions dans différents domaines d'énergie.

En prenant $Z_1 Z_2 e^2 / a_{TF}$ comme unité d'énergie de l'interaction coulombienne de l'ion 1 avec le noyau 2 de la cible à la distance du rayon d'écran de Thomas-Fermi a_{TF} , il obtient à partir de l'énergie réduite dans le système du centre de masse $EM_2 / (M_1 + M_2)$ le paramètre sans dimension:

$$\varepsilon = \frac{M_2}{M_1 + M_2} E_0 / \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{a_{TF}} \right) \quad (1)$$

fondeur de pénétration, soit à une région fine près de la surface. On voit donc qu'elles rendent possible l'étude d'une région déterminée dans le cristal.

La canalisation peut être appliquée aussi à l'étude des réactions nucléaires; elle permet de déterminer des temps de désintégration nucléaire extrêmement courts /12,13/ et, d'autre part, de polariser un faisceau de deutérons lors du passage à travers un cristal mince de Ni magnétisé /14/.

Il existe d'ailleurs des effets secondaires à l'échelle atomique qui présentent un comportement anisotrope et qui sont cependant moins sensibles à la canalisation que dans le cas nucléaire.

Les effets atomiques sont ceux qui ne mettent en jeu que les propriétés de la distribution électronique du cristal et qui se décomposent en deux catégories:

Pour la première, les projectiles doivent approcher de près les noyaux et produisent une excitation localisée et anisotrope.

Pour la seconde, les projectiles restent en dehors d'une certaine zone critique et les excitations ont une distribution spatiale étendue (par exemple plasmons).

Le comportement dû à la canalisation est donc tout différent selon qu'on considère l'émission de rayons X (couches internes) ou l'émission de photons des niveaux excités ou dus aux transitions interbandes (couches externes).

Sans entrer dans des détails qui seront traités dans une thèse en préparation /56/, nous nous limitons ici à citer ces effets.

L'anisotropie du réseau se manifeste aussi dans des phénomènes d'érosion pendant un décapage ionique, qui est fortement lié au taux de dégâts de radiation. Ce dernier varie de même en fonction de l'orientation du cristal. Il n'est donc pas du tout étonnant que la nature ordonnée du réseau se manifeste non seulement par ces effets secondaires, mais aussi, comme nous le verrons, d'une façon plus nette dans les événements de diffusion élastique.

1.3. Diffusion élastique

C'est une méthode très avantageuse, qui consiste en la mesure de l'intensité du faisceau élastiquement diffusé sous de grands angles dans une collision unique du type Rutherford. Etant donné que c'est la méthode de mesure que nous avons choisie dans ce travail, elle est discutée maintenant d'une manière très détaillée.

De nombreuses applications possibles à des problèmes physiques et, le plus souvent, techniques, résumées dans le tableau 1, montrent son importance. Cette méthode nous semble être la plus efficace. De plus, il s'agit d'un principe de mesure élégant parce que simple et il présente une grande souplesse, car il s'applique, sous diverses formes, à tous les matériaux conducteurs et isolants.

Spécifions d'abord le domaine de validité de la théorie classique de la diffusion coulombienne entre deux charges ponctuelles, à l'aide d'un formalisme général introduit en 1968 par J. Lindhard /15/ en traitant le freinage des ions dans différents domaines d'énergie.

En prenant $Z_1 Z_2 e^2 / a_{TF}$ comme unité d'énergie de l'interaction coulombienne de l'ion 1 avec le noyau 2 de la cible à la distance du rayon d'écran de Thomas-Fermi a_{TF} , il obtient à partir de l'énergie réduite dans le système du centre de masse $EM_2 / (M_1 + M_2)$ le paramètre sans dimension:

$$\epsilon = \frac{M_2}{M_1 + M_2} E_0 / \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{a_{TF}} \right) \quad (1)$$

Tableau 1 Domaine d'application de la canalisation

N spectre aligné x profondeur de pénétration
 χ^c rendement minimal E énergie finale
 $-dE/dx$ perte spécifique de freinage T température du cristal
d dose

Etudes	100 keV	1 MeV	Méthode de mesure	Paramètre à mesurer	Mesure faite
<u>Physique de la surface</u>					
- Désordre superficiel	x		rétrodiffusion	$N_c(x=0)$	oui
- Croissance épitaxiale	x	x	rétrodiffusion		
			blocage	$N_c(x)$	oui
			transmission		
- Modes superficiels de vibration thermique	x		rétrodiffusion	$N_c(x=0)$	non
- Adsorption superficielle physique et chimique	x	x	rétrodiffusion	$N_c(E)$	oui
			transmission		
<u>Défauts de structure</u>					
- Position et densité des centres ponctuels	x	x	rétrodiffusion	$N_c(E)$	oui
			transmission		
			rayons X		
			+ mesures optiques		
- Paires de Frenkel	x	x	rétrodiffusion	$\chi(x,T)$	oui
- Dégâts de radiation	x	x	rétrodiffusion	$\chi(x,d)$	oui
- Réoordination thermique	x	x	rétrodiffusion	$\chi(x,T)$	oui
<u>Transition de phase</u>					
- Solide-gaz	x		rétrodiffusion	$N(x=0)$	oui
- Ferroélectrique	x	x	rétrodiffusion, transmission	$N_c(E)$	1 x
- Ferromagnétique		x	transmission	spin du spectre transmis	non
<u>Potentiel cristallin</u>					
- Potentiel d'interaction	x	x	traceur	$-dE/dx, N_c(x)$	oui
			transmission	$N_c(E)$	
<u>Technique des semi-conducteurs</u>					
- Implantation contrôlée	x		traceur	portée	oui
	x	x	rétrodiffusion	$N_c(x)$	oui
- Localisation de dopants	x	x	rétrodiffusion, transmission	$N_c(E)$	oui

Le rayon de Thomas-Fermi est donné par $a_{TF} = 0.8853 a_o / (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}$, valable pour l'interaction entre atomes neutres ou bien entre ions lourds faiblement ionisés. ($a_o = \hbar^2/2m$ est le rayon de Bohr). Pour un projectile complètement ionisé comme le proton, il vaut: $a_{TF} = 0.8853 a_o / Z_2^{1/3}$. Une approximation simple conduit à un seul paramètre t , qui est relié à ϵ et à l'angle de diffusion θ' dans le système de centre de gravité selon

$$t = \epsilon^2 \sin^2 \left(\frac{\theta'}{2} \right) \quad (2)$$

La diffusion est décrite avec la section efficace différentielle

$$d\sigma / dt = \pi a_{TF}^2 f(t^{1/2}) / 2t^{3/2} \quad (3)$$

Nous calculons $\epsilon = 1.9 \cdot 10^2$ pour le choc proton-oxygène à 100 keV et obtenons avec l'approximation $\theta' = \theta$ (l'angle $\theta = 150^\circ$ du système de laboratoire correspond à un angle $\theta' = 152^\circ$) finalement $t^{1/2} = 172$, si $\theta = 150^\circ$ et $t^{1/2} = 1.2$, si $\theta = 0.8^\circ$.

A l'aide de la figure 2, nous trouvons que la déviation de 150° peut être décrite dans un potentiel purement Coulombien; ce n'est pas le cas à petit angle de $\theta_c = 0.8^\circ$. Cette déviation devrait donc tenir compte de l'effet d'écran des couches électroniques et les sections efficaces de décanalisation dérivées pour des chocs de type Rutherford sont, dans ce cas, seulement une approximation grossière.

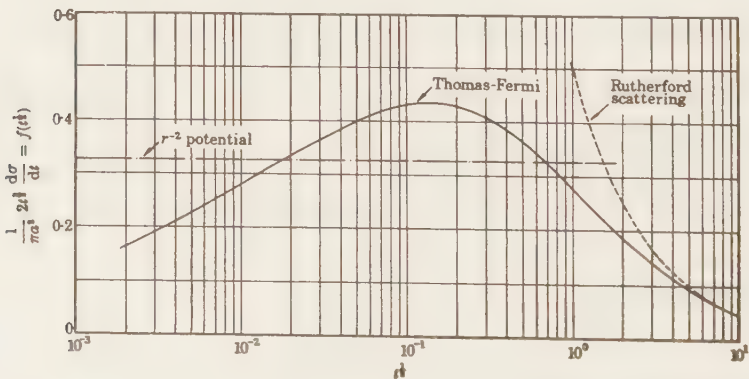


Fig. 2 Fonction universelle pour des collisions atomiques élastiques selon Lindhard /15/

La borne supérieure de l'énergie pour des mesures de canalisation par diffusion élastique se trouve à des énergies pour lesquelles les sections efficaces des réactions nucléaires sont comparables à celles de la diffusion élastique.

Les moyens expérimentaux à disposition restreignent les mesures à un domaine d'environ 50 keV à plusieurs MeV. C'est le domaine d'énergie des accélérateurs électrostatiques linéaires souvent utilisés pour des mesures de la canalisation. Il s'agit, d'une part, de machines alimentées par des générateurs HT de quelques centaines de keV, semblables à notre installation et, d'autre part, de machines plus puissantes de type Van de Graaff.

La limite inférieure de sensibilité du système habituel de détection, constituée par une jonction Si-Au avec l'électronique standard d'amplification et d'analyse des signaux, exige que les particules aient une énergie plus grande que 20 keV. Cette valeur est requise par les courants de fuite dans la jonction et dans le circuit d'entrée du préamplificateur de charge qui provoquent un bruit de fond correspondant à environ 20 keV pour des ions légers utilisés dans la majeure partie des mesures. Le détecteur est, en plus, recouvert d'une très mince couche d'or de l'ordre de $40 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, dans laquelle un proton de l'énergie E_0 perd une énergie de ΔE_{Au} calculée avec les valeurs expérimentales de Valenzuela /16/. Remarquons que seule la limite inférieure pose des problèmes de détection.

E_0 (keV)	100	75	50
ΔE_{Au} (keV)	4.8	4.6	4.25

Tableau 2 Pertes inélastiques des protons dans l'or ($40 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) /16/

Les sections efficaces élastiques de Rutherford sont proportionnelles à $1/E^2$. A nos énergies, elles permettent la mesure des spectres avec une statistique suffisante pour des temps d'irradiation raisonnables et des doses acceptables au point de vue des dégâts de radiation.

Le choix de l'énergie initiale du faisceau dépend du genre d'expérience.

Pour obtenir la meilleure résolution en profondeur, il faut choisir l'énergie initiale dans le domaine où le pouvoir de freinage est maximum. Il est situé entre 50 et 200 keV selon la matière. D'autre part, à basse énergie, les sections efficaces ont l'avantage d'être extrêmement grandes.

Examinons la diffusion élastique à 150° d'un proton dans la glace:

E_o (MeV)	$\frac{d\sigma}{d\Omega}$ (cm^2/ster)*	$-\frac{dE}{dx}$ ($\frac{\text{eV}}{\text{\AA}}$) **
0.1	9.55×10^{-24}	9.05
1	9.55×10^{-26}	2.7
10	9.55×10^{-28}	0.47

Tableau 3 Sections élastiques de Rutherford et pertes inélastiques des protons dans la glace /17/

* calculée pour $H^+ \rightarrow 0$

** $\rho_{H_2O} = 1.0 \text{ g/cm}^3$

Quand l'énergie est 10 fois plus grande, il faut une charge d'irradiation 100 fois plus grande pour obtenir le même nombre d'événements. Le tableau 3 nous montre qu'en passant de 100 keV à 1 MeV, le pouvoir de freinage est diminué seulement d'un facteur 4. On voit donc l'avantage des mesures à basse énergie, qui donnent des spectres de la même hauteur pour des doses correspondant à des pertes de freinage par unité de volume 25 fois plus petites.

Il faut toutefois relever que les publications de ces dernières années montrent une tendance générale vers des énergies élevées. Ainsi, dans l'avant-dernière conférence importante sur la canalisation tenue à Gausdal en 1971, nous étions seuls avec le groupe de l'"Institut für Plasmaphysik" de Munich à rendre compte de mesures faites à basse énergie autour de 100 keV. Cette tendance vers l'utilisation des énergies plus hautes s'explique surtout par l'intention générale de diminuer l'effet perturbateur de couches superficielles imparfaites, par exemple d'oxydation ou de contamination. Afin de limiter cet inconvénient, nous avons nettement amélioré le vide dans la chambre à réaction; de plus, dans le cas de la glace, la sublimation permet la préparation d'une surface sans désordre et sans adsorption.

Pour la glace, l'énergie de 100 keV est avantageuse pour une autre raison: la liaison hydrogène est seulement de 0,5 eV, c'est-à-dire 10 fois plus faible que la liaison métallique, ce qui rend difficile l'obtention de spectres sans dégâts de radiation, comme nous le verrons.

Si on veut séparer en énergie des protons diffusés élastiquement par des noyaux de masses presque égales, on doit travailler à des énergies incidentes de l'ordre du MeV, car la perte cinématique définie dans le chap. 4.1. doit excéder la résolution de la détection. Ceci intervient dans des problèmes de localisation d'un dopant dans la matrice du cristal.

Pour la localisation du fluor dans la glace, par exemple, la séparation des pertes cinématiques d'énergie entre fluor et oxygène pour une énergie incidente de 100 keV n'est détectable qu'avec un système dont la résolution est meilleure que 2.1 keV. La séparation pose moins de problème pour une énergie incidente de quelques MeV.

Le cas plus défavorable d'une impureté légère dans une matrice lourde requiert un cristal très mince /18/ et la limite expérimentale de ce paramètre implique aussi une haute énergie pour le faisceau incident.

Mentionnons brièvement que, dans certains cas, on visualise directement l'intensité rétrodiffusée au moyen d'un écran fluorescent. L'expérience nécessite une source de particules assez intense, mais de divergence arbitraire, très près du cristal. Elle est fondée sur l'effet de blocage ("blocking"). Les particules, soit émises par des noyaux, soit diffusées à grand angle par ceux-ci (c'est-à-dire avec un paramètre de collision petit), ne peuvent pas suivre les directions principales du cristal pour lesquelles on observe la canalisation /19, 20/.

L'image de blocage contient donc des lignes de faible intensité dans ces directions et elle représente le réseau direct. C'est un avantage par rapport à la diffraction des rayons X qui donne une image du réseau réciproque.

2. STRUCTURE ET SURFACE DE LA GLACE

La structure réticulaire de la glace a été étudiée par diffraction de rayons X, de neutrons et d'électrons. Ces mesures indiquent l'existence de trois phases à basse pression dans différents domaines de température: hexagonale, cubique et amorphe. En outre, il existe plusieurs phases à haute pression. Notons que la phase hexagonale qu'on rencontre habituellement n'est qu'une des 10 phases solides connues jusqu'à maintenant et qu'aucune autre substance présente une telle polymorphie.

Comme plusieurs publications /21,22,23/ décrivent d'une manière étendue ces études, nous nous référons à ces articles et nous nous limitons à une brève description indispensable à la compréhension de ce travail. Nous mettons l'accent ici sur la physique générale de la glace en rapport avec nos problèmes.

Discutons d'abord la structure de la glace hexagonale proposée par Bernal et Fowler il y a environ 40 ans /24/. Il s'agit de la phase qui présente l'intérêt le plus grand. Elle est maintenant très bien connue, surtout grâce aux études de diffraction de neutrons /25/. Ces mesures confirment l'existence d'un sous-réseau d'hydrogène partiellement désordonné.

Dans la structure hexagonale I_h , la cellule élémentaire contient 4 molécules dont la distribution spatiale est donnée (cf. fig. 3). Nous voyons que chaque molécule a 4 voisins situés à 2.75 Å (-120° C) au sommet d'un tétraèdre presque régulier, car la distance O-O le long de l'axe c est légèrement raccourcie (de 0.5 %). Le réseau des atomes d'oxygène appartient au groupe d'espace $P 6_3/mmc$ (Wurzite).

Nos calculs se basent sur les dimensions de la cellule élémentaire admises par Lonsdale /23/ et résumées dans le tableau 4 ci-après.

$-T (^{\circ}\text{C})$	$a (\text{\AA})$	$c (\text{\AA})$	$\rho (\text{g/cm}^3)$
0	4.52	7.37	0.916
90	4.50	7.34	0.927
180	4.48	7.31	0.941

Tableau 4 Dimensions a et c de la cellule élémentaire et densité de la glace I_h /21/

A l'aide de ces valeurs, nous obtenons pour une température de -120°C :

- un volume de la cellule élémentaire de $128.5 \text{\AA}^3$ contenant 4 molécules H_2O ;
- une densité de molécules de $3.11 \cdot 10^{22} \text{ mol/cm}^3$;
- un nombre de molécules dans le plan basal de $1.14 \cdot 10^{15} \text{ mol/cm}^2$;
- des distances O-O d'une suite $d_1 d_2 d_1 d_2 \dots$ le long de l'axe c :
 $d_1 = 2.75 \text{\AA}$, $d_2 = 4.58 \text{\AA}$, $\bar{d} = (d_1 + d_2)/2 = 3.67 \text{\AA}$.

Tous nos calculs sont basés sur ces valeurs.

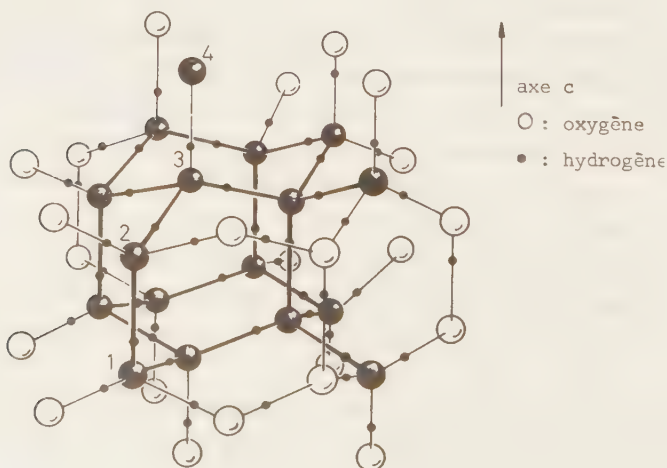


Fig. 3 Structure de la glace hexagonale avec les molécules (1-4) ... la cellule élémentaire

Summary of Previous Experimental Data.

Experimental Method	Temperature Region (°C)							Worker	
	-180	-160	-140	-120	-100	-80	-60		
X-ray diffraction	amorphous				semi-crystalline	hexagonal		Burton & Oliver (1915)	
thermal analysis	amorphous			crystalline				Staronka (1939)	
X-ray diffraction	+ small crystals		intermediate range not investigated			+ hexagonal		Vegard & Hillesund (1942)	
electron diffraction	small crystals	cubic				hexagonal		König (1942)	
thermal analysis	amorphous			crystalline				Pryde & Jones (1952)	
electron diffraction	crystal growth poor		cubic			hexagonal		Honjo et al. (1956)	
thermal analysis	amorphous			crystalline				Ghormley (1956)	
thermal analysis	amorphous			crystalline				de Nordwall & Stavley (1956)	
electron diffraction	amorphous or small crystals			cubic	hexagonal			Blackman & Linnqarten (1957)	
X-ray diffraction	amorphous			cubic		hexagonal			Shallcross & Carpenter (1957)
X-ray diffraction	amorphous		cubic	hexagonal				Dowell & Rinfret (1960)	
electron diffraction	halo pattern		cubic		hexagonal			Shimaoka (1960)	
X-ray diffraction	amorphous			cubic		hexagonal		Beaumont et al. (1961)	
differential thermal analysis	glass			cubic		hexagonal		McMillan & Los (1965)	
				supercooled liquid?					
differential thermal analysis	glass							Angell et al. (1967)	
thermal expansion	glass							Yannas (1968)	
thermal analysis	amorphous			cubic		hexagonal		Ghormley (1968)	

Tableau 5 Phases de la glace à basse température /59/

Une coupe perpendiculaire à l'axe c donne des canaux hexagonaux dont l'aire S est donnée à la température de -120°C :

$$S = \frac{a^2}{2} (3)^{\frac{1}{2}} = 17.5 \text{ \AA}^2$$

A part la phase normale I_h , König /26/ a trouvé en 1943 une phase cubique qui a été confirmée par plusieurs auteurs. Cependant, il existe des doutes sur les limites de sa stabilité. Ainsi, son domaine d'existence dans une échelle de température varie selon les auteurs, comme nous le voyons dans le tableau 5 ci-avant. La configuration des atomes d'oxygène forme sans aucun doute un réseau cubique du même type que le diamant. Il consiste en un empilement de couches superposées de la suite ABCABC.. différent de l'empilement hexagonal ABABA.. .

Différentes projections du réseau hexagonal et cubique sont indiquées dans les figures 4 et 5.

En cas d'épithaxie cubique sur une surface hexagonale, l'empilement du type cubique d'une couche supplémentaire se manifeste par une rotation de 60° du tétraèdre par rapport à la base hexagone. Plusieurs monocouches ainsi superposées forment une chaîne supplémentaire dans le centre de chaque canal. Ceci est évidemment détectable et nous permettrait, par ex., sans autre l'étude de la cinématique de la transformation entre les phases cubique et hexagonale.

La troisième phase de la glace, dite amorphe ou vitreuse, se fait par condensation de vapeur d'eau à des températures inférieures à -120°C . Elle se manifeste dans les images de diffraction par des anneaux diffus et très larges. On connaît très peu de chose sur l'arrangement détaillé des molécules. C'est seulement récemment qu'on a tenté de développer des modèles de structure /27/. D'après les études de diffraction de neutrons et d'électrons, nous savons que les phases à basse pression cubique et amorphe sont limitées à des domaines près de la surface et à de minces couches évaporées.

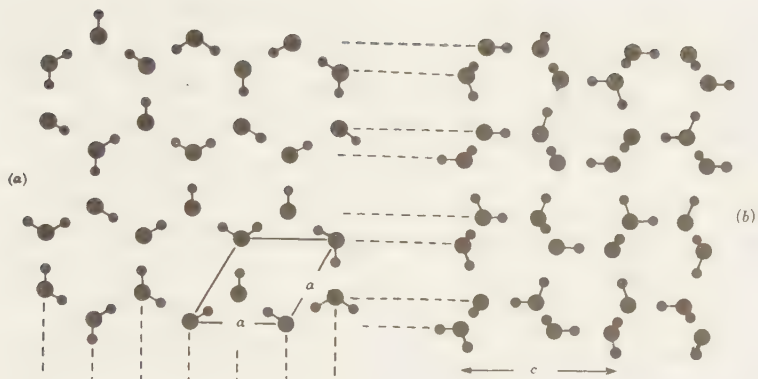


Fig. 4 Glace hexagonale: (a) projection le long de $\langle 00.1 \rangle$
(b) projection le long de $\langle 10.0 \rangle / 21/$

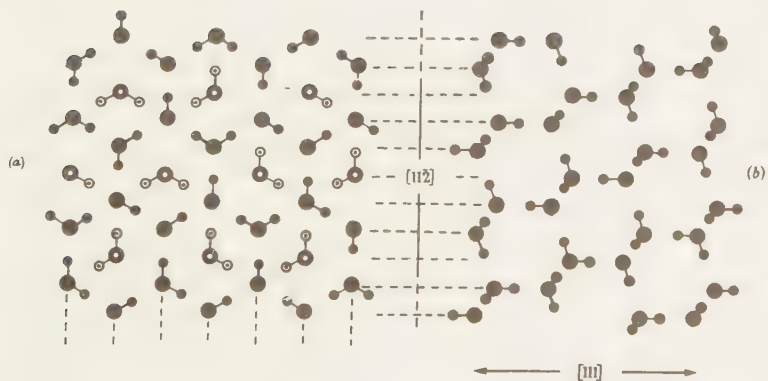


Fig. 5 Glace cubique: (a) projection le long de $\langle 111 \rangle$
(b) projection le long de $\langle 110 \rangle / 21/$

Près de la température de fusion, plusieurs observations laissent supposer que la structure ordonnée de l'intérieur du cristal n'atteint pas sa surface et que, dans une mince pellicule désordonnée de plusieurs monocouches d'épaisseur, elle soit plutôt amorphe (quasi liquide). Ceci a été suggéré par des expériences de régélation et de frittage. De plus, des anomalies superficielles de diffusion d'atomes étrangers /28/ et des propriétés électriques /29,30/ ont été observées.

Les estimations théoriques de Fletcher /31/ et Jellinek /32/, fondées sur des arguments thermodynamiques et statistiques, laissent supposer des épaisseurs de l'ordre de $50\text{\AA}$ à quelques degrés en-dessous du point de fusion.

Des propriétés "anormales" électrochimiques et mécaniques de la surface pourraient jouer un rôle en météorologie (par exemple pour l'électricité atmosphérique) et en glaciologie (par exemple pour la métamorphose de la neige).

A cause du grand nombre de problèmes techniques à résoudre, ce comportement à haute température, qui a donné l'idée de départ de ce travail, n'a pas pu être étudié jusqu'à maintenant, mais nous pensons que la canalisation est une des méthodes permettant de l'analyser dans des mesures postérieures.

En effet, à cause de la forte tension de vapeur de la glace près du point de fusion (de l'ordre du Torr), il faut séparer le système de vide de l'accélérateur de la chambre de mesure. Cela exige un faisceau de protons d'une énergie de l'ordre du MeV qui devrait être injecté à travers une fenêtre très mince, par ex. de carbone. Une autre possibilité serait un système de pompage différentiel entre accélérateur et chambre à réaction. Ce n'est pas un problème facile à résoudre si l'on pense à la faible divergence du faisceau qui est nécessaire pour la canalisation. De plus, l'interaction du faisceau de haute énergie avec le gaz résiduel est moins intense et sa colimation est plus facile à maintenir grâce aux sections efficaces de diffusion plus petites.

Un intérêt général a toujours été attribué à la glace à cause de son importance universelle. Les études ont été encore nettement intensifiées pendant les deux dernières décennies, ce que montre l'organisation de conférences régulières (Erlenbach 1962, Sapporo 1966, Munich 1968 et Ottawa 1972).

A part l'intérêt des questions de structure et de dynamique du réseau, la glace constitue un modèle pour beaucoup de processus qui sont liés à l'existence de la liaison hydrogène en chimie physique, en biologie et en biophysique. A cause de leur faible énergie, les liaisons d'hydrogène se font et se défont très rapidement et elles jouent ainsi un rôle fondamental dans des phénomènes de transport d'énergie et de charge dans la matière vivante.

D'une importance plus fondamentale est le transfert de charge électrique, qui est de nature purement protonique /34,35/. Le proton joue le rôle de porteur de charge quasi libre, ce qui a fait dire à Riehl que la glace est analogue à un semi-conducteur protonique. Cette notion a déjà été élargie à beaucoup d'autres substances qui sont liées de la même façon: sels hydratés, clathrates, KH_2PO_4 , acide formique et imidazole /36/.

Cependant, notre savoir est loin d'être complet, comme le montre la nouvelle discussion entamée par von Hippel /33/ sur les phénomènes de conduction, qui a dernièrement mis en doute cette hypothèse.

3. DISPOSITIF DE MESURE

3.1. Accélérateur électrostatique et faisceau

Toutes les mesures ont été faites avec un accélérateur électrostatique du type linéaire à faisceau continu, construit en 1963 par M. J. Weber, à l'Institut de Physique de Neuchâtel. La machine a été mise à la disposition du groupe de la physique du solide en 1967, pour faire des mesures de canalisation. Après une courte phase de préparation, dans laquelle un système d'analyse magnétique a été installé /37/, les premiers résultats de canalisation ont été obtenus en 1969 /38/. A la suite de ceux-ci, plusieurs modifications restaient encore à faire au début de ce travail. Les principales améliorations comprennent:

- Le système de déviation magnétique de l'accélérateur.
- Le système de détection, qui permet maintenant l'analyse en énergie des particules rétrodiffusées avec une résolution de 3.5 keV.

L'accélérateur se compose essentiellement des unités suivantes:

- La source radio-fréquence d'ions, alimentée par plusieurs unités électroniques.
- La cavité de préaccélération avec l'optique propre de la source, comprenant une lentille de focalisation.
- La colonne d'accélération principale.
- Le système d'analyse magnétique en énergie et en masse.
- Le système annexe de télécommande et de pompage.

Nous examinerons à la fin de ce chapitre les paramètres caractéristiques de l'accélérateur et surtout les propriétés du faisceau selon les besoins expérimentaux. Le fonctionnement et la construction sont décrits en détail sous la référence /39/. C'est pourquoi nous nous restreindrons à une brève description et insisterons davantage sur les améliorations et les points délicats de fonctionnement exigés par nos mesures.

L'arrêt de la production des sources d'ions par ORTEC nous a obligés d'adapter la tête du système de préaccélération au nouveau modèle High Voltage C-S0-173. Il s'agit également d'un système à excitation du plasma par radio-fréquence (75 MHz) utilisable pour tout gaz, avec un débit proportionnel à $M^{-\frac{1}{2}}$ (M = masse du ion).

Toutes les valeurs caractéristiques, le mode d'emploi, les conditions de travail de la source et une description des unités d'alimentation se trouvent dans les références des constructeurs. Le débit de la source dépend de l'intensité du plasma et principalement de la pression de décharge. Les conditions de stabilité du plasma nécessitent l'enclenchement une heure environ avant l'expérience. Pour améliorer le fonctionnement de la source, nous avons thermostaté la vanne thermique qui règle le débit des gaz à ioniser.

Le rayonnement à haute fréquence de la source, de l'ordre de 100 Watts, nous a contraints à un blindage aussi efficace que possible. La paroi, vers le laboratoire EPR, a été revêtue d'une tôle zinguée, et notre propre laboratoire est protégé par des rideaux métalliques souples à mailles très fines mis à la terre. Le blindage n'est donc que partiel, mais suffisant pour nos conditions de travail; il est cependant encore insuffisant pour certaines mesures délicates d'EPR, qui exigeraient une cage de Faraday complète, mais difficilement réalisable, étant donné les dimensions restreintes de notre laboratoire.

Dans la cavité de préaccélération se trouve un système de trois électrodes, formant une lentille unipolaire qui permet d'obtenir une distance focale variable.

Nous travaillons avec un potentiel de préaccélération fixé à (12.0 ± 0.5) kV et utilisons la tension de l'électrode centrale pour régler l'intensité du faisceau. De cette manière, nous pouvons garantir une divergence du faisceau plus faible que 0.05° . Il s'agit là de l'un des paramètres les plus critiques imposés par nos mesures de canalisation. Cette divergence a été mesurée par l'observation du faisceau sur une fenêtre de quartz luminescent située à une distance de 2 m du dernier diaphragme et elle est principalement donnée par la valeur de la tension de préaccélération.

Etant donné les faibles courants qui étaient à disposition, nous avons été obligés de revoir complètement le système d'analyse magnétique produisant une déviation de 90° . En supprimant le champ de fuite, nous avons augmenté l'intensité du faisceau d'un facteur 100 ainsi que ses qualités optiques:

- en rapprochant les pôles à une distance minimale de 4 mm;
- en blindant la zone comprise entre les bobines de l'aimant;
- en construisant une nouvelle alimentation des bobines magnétiques.

Etant donné le petit entrefer (4 mm), les pôles de l'aimant sont sous vide et, par conséquent, l'aimant fait corps avec l'accélérateur. Le champ de fuite est ainsi fortement réduit; nous le supprimons presque complètement avec trois cylindres en fer concentriques et placés autour du tube de passage du faisceau. Le facteur d'affaiblissement S d'un cylindre de blindage de fer de rayons r_i et r_e est donné par /62/

$$S = \frac{1}{4} \mu \left(1 - \left(\frac{r_i}{r_e}\right)^2\right) \quad (\text{fer: } \mu = 80)$$

Cette formule étendue à 3 tubes concentriques de blindage donne, dans nos conditions, un affaiblissement d'un facteur plus grand que 10.

Les bobines sont alimentées par une nouvelle stabilisation de courant (fluctuations $< 0.1 \%$), qui a été construite à l'Institut de Physique et dont le débit maximal est de 3 A à 24 V.

Les modifications susmentionnées ont donné une nette augmentation de l'intensité du champ magnétique de déviation. Actuellement, des mesures avec un faisceau de He^+ sont possibles. L'accélération des ions de He^{++} , qui permettrait des mesures à double énergie, a été essayée. Malheureusement, les intensités obtenues sont trop faibles ($\sim 10^{-10} \text{ A/mm}^2$) pour une bonne reproductibilité des mesures. Ce système effectue, en plus de la séparation en masse des protons et des molécules du type H_2^+ et H_3^+ , l'analyse de l'énergie à $\pm 0.5 \text{ keV}$. Cette marge de précision s'ajoute à celle de notre système de détection et elle est contrôlée périodiquement.

Un voltmètre électrostatique (0 - 100 kV) mesure en permanence la haute tension avec une précision de 0.2 keV, la valeur absolue étant donnée à 1 % près. La haute tension se compose de la tension d'extraction, de la tension de préaccélération et de la tension d'accélération principale fournie par un générateur Sames.

Pour la plus grande partie des mesures, l'accélérateur a été évacué avec une pompe ionique VARIAN d'une puissance de pompage de 280 l/sec, garantissant un vide absolument exempt d'hydrocarbures; pour les mesures finales, cette pompe a dû être remplacée par suite d'un mauvais fonctionnement par une pompe à diffusion surmontée par une trappe à azote liquide. La pression dans l'accélérateur est de $2 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ et quelques fois 10^{-5} Torr avec la source enclenchée. Nous avons réduit le taux de fuite d'un facteur de 15 environ, c'est-à-dire à $5 \times 10^{-5} \text{ Torr l/sec}$, car les conditions du vide dans la colonne d'accélération sont essentielles pour un bon fonctionnement de la source.

Etant donné la complexité de l'installation, un service de contrôle et de révision périodique serait souhaitable.

Nous pouvons résumer de la manière suivante les possibilités de la machine et les caractéristiques du faisceau:

- Energie maximale du faisceau incident de 100 keV; définition en énergie (± 0.5 keV) périodiquement contrôlée.
- Divergence du faisceau plus petite que 0.05° suffisante pour toutes les mesures faites jusqu'à présent.
- Intensité maximale du faisceau protonique de $0.3 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ dans la chambre à réaction; possibilité d'utilisation de diaphragmes extrêmement petits ($\phi_{\min} = 20 \mu\text{m}$), permettant des mesures sur des zones petites et non désordonnées de la surface.

3.2. Chambre à réaction

La chambre et les systèmes qu'elle comprend ont été fabriqués par l'atelier de l'Institut. Elle a plusieurs fenêtres d'entrée et d'observation, placées à 150° , 90° , 30° et 0° par rapport au faisceau incident.

Un canon à ions est installé à 120° . Il permet la préparation d'une surface sans défaut et exempte de couches adsorbées pour autant que nous sublimions au-dessus de -125°C simultanément la pellicule superficielle désordonnée par le faisceau de ions.

Une autre fenêtre est réservée à des covars qui sont traversés par plusieurs thermocouples, qui permettent de mesurer la température du détecteur et celle de l'enceinte froide de protection qui entoure la cible. Elle peut être maintenue plus froide que le cristal de glace grâce à un système de circulation d'azote liquide, qui la parcourt après avoir traversé l'une des fenêtres encore à disposition.

L'évacuation de la chambre a été faite d'abord par une pompe à diffusion d'huile, puis elle a été remplacée par une pompe turbomoléculaire. Le nouveau coude de raccordement entre la pompe et la chambre est étuvable à 100°C grâce à ses joints métalliques d'étanchéité. Nous atteignons une pression de 10^{-8} Torr à la sortie de la pompe et de 5×10^{-7} Torr dans la chambre à réaction. La mesure du vide se fait avec des jauges du type Bayard-Alpert. Chambre et pompe sont fixées par un support ajustable par rapport au faisceau de protons. Nos mesures exigent un gaz résiduel absolument exempt d'hydrocarbure et de vapeur d'eau.

La chambre comprend, en outre, les accessoires suivants:

- Un système goniométrique d'alignement et de translation du porte-cristal par rapport au faisceau.

- Un système de mesure de la charge incidente avec une bonne reproductibilité jusqu'à des courants de 10^{-10} A.
- Un système de neutralisation de la charge incidente dans le cas de cristaux non conducteurs.
- Un système d'analyse en énergie de l'intensité rétrodiffusée, dont la stabilité et la résolution peuvent être contrôlées en permanence.
- Une enceinte refroidie à -196°C qui protège le cristal.
- Un canon à ions pour préparer la surface in situ.

Le cristal à étudier est fixé à la "queue" d'un cryostat à azote liquide monté sur un support jouissant de 4 degrés de liberté et représenté à la fig. 6. Ce goniomètre permet des rotations autour de 2 axes perpendiculaires l'un à l'autre, qui se croisent au centre de la chambre à la surface du cristal; l'axe vertical est défini par le couvercle rotatif de la chambre ($0^{\circ} < \varphi < 360^{\circ}$) et des patins circulaires déterminent l'axe horizontal autour duquel des rotations ψ sont possibles jusqu'à $\pm 10^{\circ}$. La précision, limitée seulement par les verniers de lecture, est de 0.05° . Un système d'engrenages permet la rotation aisée de φ avec une reproductibilité encore meilleure. Nous pouvons, de plus, déplacer verticalement et horizontalement le cristal par rapport au faisceau incident sans changer son orientation grâce à un pas-de-vis, d'une part, et à des roulements à billes linéaires, d'autre part. Ainsi, nous pouvons étudier toute la surface avec les deux avantages suivants:

- possibilité de choisir des domaines sans défauts superficiels;
- mesure des spectres avec une statistique suffisante en prenant la moyenne sur beaucoup de points recevant chacun une dose d'irradiation minimale.

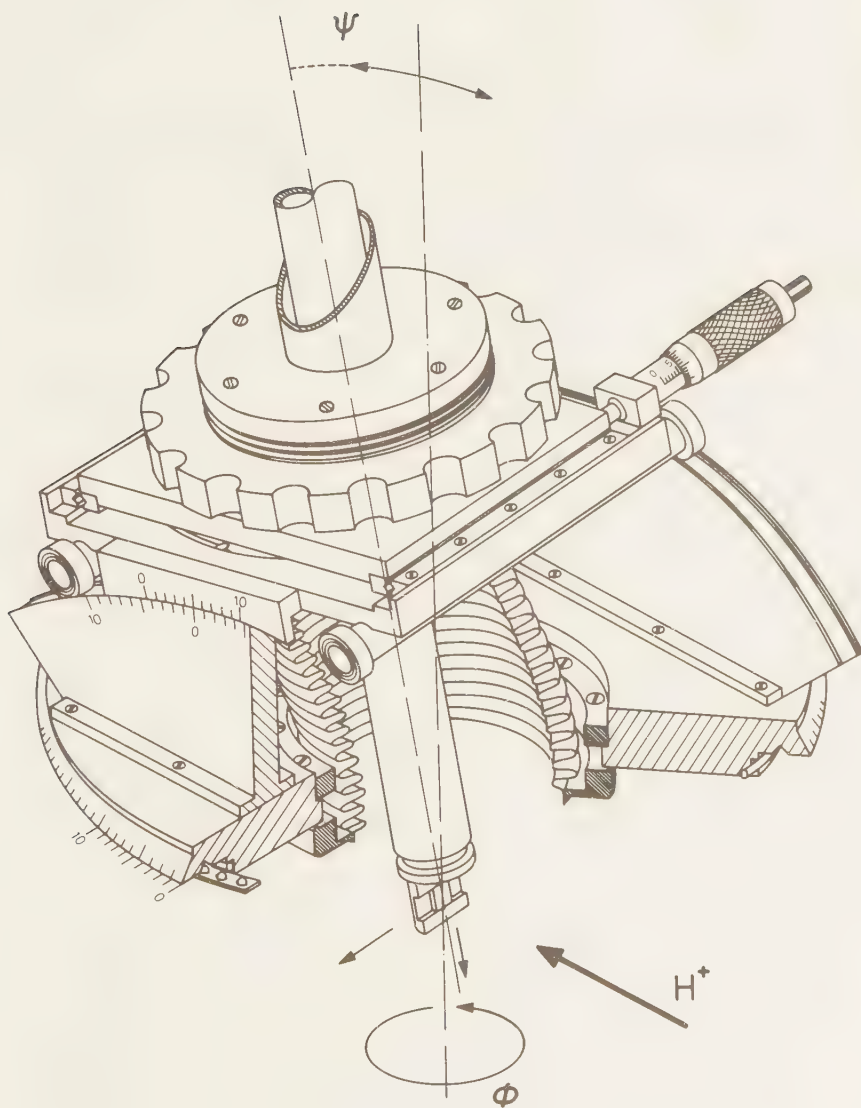


Fig. 6 Goniomètre à 4 degrés de liberté

Malgré la faible section efficace de la glace pour la rétrodiffusion, ceci nous permet de mesurer des spectres avec des doses plus petites que 5.10^{12} protons/cm², c'est-à-dire moins d'un proton par 100 canaux.

La tête du système goniométrique supporte un dewar à azote liquide.

Le volume d'isolation thermique du réservoir d'azote est séparé de celui de la chambre à réaction, ce qui est indispensable pour l'installation du cristal sur la queue froide, qui se fait évidemment à l'extérieur de la chambre. Le vide est obtenu par cryosorption de granulé de zéolite en contact thermique avec le réservoir d'azote. Après un dégazage à 100° C avant l'expérience, on conserve un vide d'environ 1×10^{-5} Torr pendant plusieurs semaines. Pour minimiser la consommation d'azote lors de mesures à haute température, le porte-cristal n'est pas en contact direct avec l'azote liquide.

Nous utilisons un système de refroidissement à gaz d'échange soumis à un cycle de condensation et d'évaporation successives ("heat pipe"). Nous utilisons comme transporteur de chaleur l'oxygène de l'air ambiant. Il condense en libérant la chaleur de condensation dans le tube vertical qui passe à travers le bain d'azote liquide, et coule sur la plaque inférieure de fixation en cuivre, à laquelle le porte-cristal est couplé thermiquement, et il s'évapore sur cette plaque en absorbant de l'énergie. En maintenant le porte-cristal à -185° C, le contenu du réservoir (5 litres) est suffisant pour environ 20 h; à -100° C, la consommation d'azote augmente de 0.25 l/h à environ 0.4 l/h.

Le système de mesure du courant du faisceau incident est schématisé dans la fig. 7. Le pinceau protonique, large de 2 mm, est réduit par un premier diaphragme D1. Le dispositif de mesure proprement dit est placé à l'entrée de la chambre à une distance D1/D2 de 250 mm. Il se compose de plusieurs pièces qui forment une cage de protection cylindrique, mise à la terre, contenant 4 diaphragmes situés de part et d'autre d'une grille de mesure.

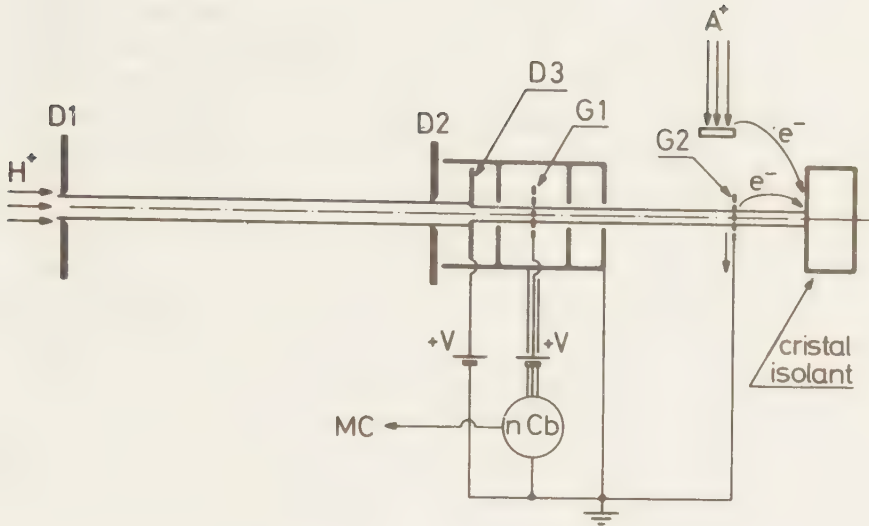


Fig. 7 Mesure du courant protonique et décharge d'un cristal isolant

- H^+ : protons
- D1, D2: diaphragmes
- D3: diaphragme déterminant le diamètre final du faisceau
- G1: grille d'intégration du courant protonique
- G2: grille mobile pour la décharge des cristaux isolants
- A^+ : bombardement ionique d'une plaque de cuivre pour la décharge des cristaux isolants
- e^- : électrons secondaires
- +V: tension de polarisation d'environ 50 V
- nCb: électromètre (Keithley 602) d'intégration du courant
- MC: sortie analogique de l'électromètre

Un diaphragme de petit diamètre ($\phi_{\text{Min}} = 20 \mu\text{m}$) détermine le diamètre final du faisceau. Il est suivi d'un diaphragme de séparation, mis à la terre, puis d'une grille de mesure en nickel G1 (mailles de $100 \times 100 \mu\text{m}$) et de deux diaphragmes de protection contre les courants parasites (indispensables pour des mesures de canalisation faites avec le canon à ions en marche).

Le diaphragme d'entrée et la grille sont polarisés à +50 V. Ainsi, le courant protonique n'est pas perturbé par des courants supplémentaires dus à des électrons secondaires. La transmission de 68 % de la grille peut être déterminée précisément par la mesure directe. Elle donne la relation entre la composante du courant transmis, arrivant sur la surface de l'échantillon, et celle du courant mesuré par la grille. Ce courant est de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-9} A et il exige des courants de fuite inférieurs à 10^{-12} A. Ces derniers sont obtenus grâce à des gâines d'isolation en teflon et à des gâines métalliques de blindage électrique mises à la terre. Si le canon à ions est enclenché, le courant de fuite est alors de 2 à 3×10^{-12} A.

Ces mesures de courant se font avec un Coulombmètre Keithley, dont la sortie analogique est reliée à un discriminateur monocanal MC, qui enclenche et déclenche pour des charges choisies l'échelle de comptage des impulsions des protons.

Discutons maintenant le principe de la décharge de l'échantillon, nécessaire avec des cristaux isolants.

Un porte-grille mobile nous permet de placer une grille en nickel G2 (mailles de $8 \times 8 \mu\text{m}$), dont la transparence est de 40 %, dans le faisceau de protons. La majorité des protons (60 %) arrive sur les mailles de la grille et en fait sortir des électrons secondaires (en moyenne deux électrons par proton). La charge négative ainsi

créée est largement suffisante pour compenser la charge positive des protons. Nous avons choisi une distance de seulement 20 mm entre la grille de décharge et la surface de l'échantillon; ainsi, un très faible potentiel positif (quelques volt) de ce dernier est suffisant pour accélérer la charge négative nécessaire à la compensation. La relation entre la charge Q_{x-tal} d'irradiation transmise par la grille G2 et celle mesurée sur la première grille Q_1 s'exprime simplement à l'aide des transmissions T_1 et T_2 déterminées expérimentalement:

$$Q_{x-tal} = \frac{T_1 \cdot T_2}{1 - T_1} \cdot Q_1$$

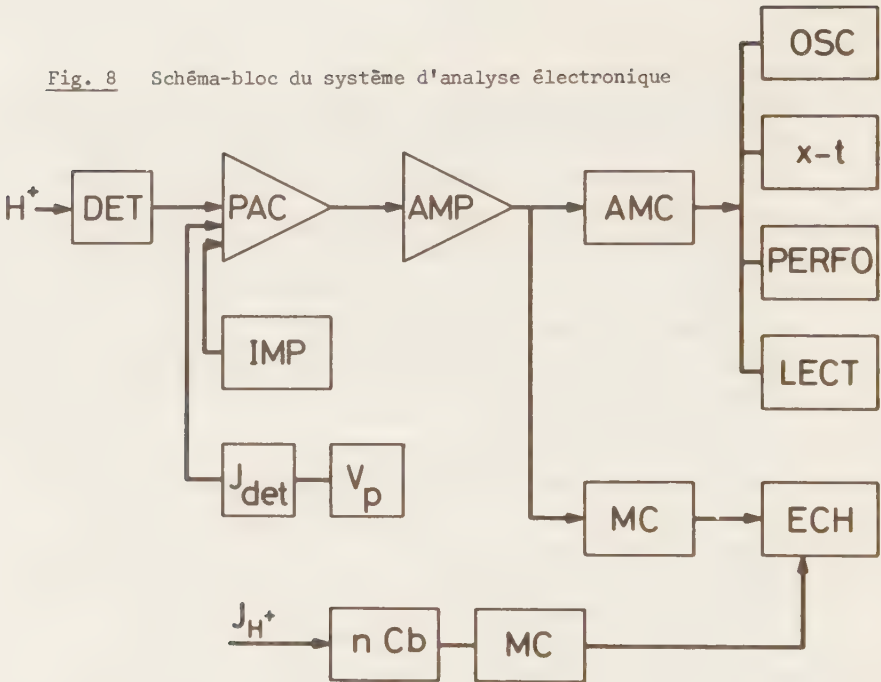
Nous avons étudié avec précision l'effet perturbateur de diffusion dû aux bords des mailles.

Nous pouvons préciser que l'effet décanalisant est faible ($\Delta\chi = 0.5\%$, χ est défini dans le chapitre 4.1.) et qu'il est négligeable pour nos expériences.

Pour certaines mesures de la glace, nous avons cependant choisi une autre méthode de décharge afin d'éviter les effets de bord de la deuxième grille, mais surtout pour gagner en intensité protonique. Nous créons les électrons secondaires nécessaires à la décharge par bombardement ionique d'une plaque de cuivre qui intercepte le faisceau de ions avant son arrivée sur l'échantillon (cf. fig. 7). Nous utilisons des ions de gaz nobles (argon ou xénon) qui n'ont pas d'influence sur l'état de la surface à cause de leur caractère inerte. Une cathode chaude serait un autre moyen approprié pour la décharge du faisceau.

Le système de détection est d'une importance fondamentale pour notre travail.

Fig. 8 Schéma-bloc du système d'analyse électronique



DET: détecteur à barrière de surface (Si)
PAC: préamplificateur de charge ORTEC 120-3 ou 124
AMP: amplificateur spectroscopique ORTEC 452

AMC: analyseur multicanal NUCLEAR DATA ND-1100-512-50 MHz
OSC: visualisation à l'oscilloscope
x-t: enregistrement sur papier
PERFO: enregistrement sur bande (code IBM)
LECT: lecture du contenu canal par canal

MC: analyseur monocanal ORTEC 406
ECH: échelle de comptage

J_{H^+} : courant protonique

nCb: électromètre (Keithley 602) d'intégration du courant
MC: sortie analogique de l'électromètre faisant l'enclenchement et le déclenchement de l'échelle de comptage (monocanal)

IMP: générateur d'impulsion de précision

V_p : polarisation du détecteur (50 V)

J_{det} : nanoampèremètre

Au tout début, la détection des protons se faisait à l'aide d'un scintillateur plastique NE 102, mais cette méthode exclut toute analyse en énergie à 100 keV, si bien que nous avons opté pour la détection avec des détecteurs à barrière de surface de Si dans le but d'obtenir la meilleure résolution en énergie possible.

Pour cela, nous utilisons des détecteurs de très haute qualité (série Premium de la maison ORTEC) et une chaîne électronique à haute performance. Comme préamplificateur de charge (PAC), nous avons choisi le modèle 120-3 de la maison ORTEC, qui a un bruit de fond extrêmement bas. Il est normalement adapté aux jonctions Ge(Li), mais il peut aussi être utilisé avec des jonctions Si si le courant inverse de la jonction, qui est de 100 nA à 20°C, est réduit au-dessous de 1 nA par refroidissement à -80°C. A température ambiante, nous utilisons le PAC ORTEC 124.

Notre installation nous permet, avec le PAC 120, une résolution en énergie de 3.5 keV (largeur à mi-hauteur), dont 1 keV doit encore être attribué aux fluctuations énergétiques du faisceau. La littérature montre que cette limite n'a été atteinte que par le groupe de Munich. Ils ont installé le PAC dans la chambre à réaction et ils refroidissent aussi, en plus du détecteur, le circuit d'entrée du PAC.

Nous pensons que nous pourrions obtenir une résolution de 2 keV pour les protons si le faisceau avait une meilleure définition en énergie et si la capacité de fuite entre le détecteur et le PAC était diminuée. Le bruit de fond de petite amplitude dû à l'accélérateur devrait être diminué en blindant encore mieux l'électronique. Cependant, notre système actuel permet déjà une assez bonne analyse en énergie de la composante rétrodiffusée élastiquement.

Le détecteur d'un diamètre de 7 mm est placé à 36 mm de la surface du cristal. L'angle solide permet la détection d'une grande intensité sans effet de "blocking" des particules sortantes. Les particules mesurées sont rétrodiffusées à 150° par rapport au faisceau incident.

3.3. Caractéristiques du vide

Pendant quelques années, la chambre a été évacuée par une pompe à diffusion d'huile. Elle était protégée contre le retour de la vapeur d'huile par une trappe à azote liquide munie de plusieurs chicanes. On utilisait le fluide DC705 d'Edwards, à poids moléculaire élevé, qui réduit considérablement le taux de rétrodiffusion selon les fournisseurs. Ces précautions étaient cependant insuffisantes pour certaines mesures, moins à cause du retour de la vapeur d'huile pendant l'expérience qu'à cause de la pollution provenant des joints "o-ring" graissés et surtout des surfaces "chaudes", pour autant qu'elles aient été polluées une fois.

Il convient de distinguer deux effets perturbateurs. L'un résulte d'une pression partielle non négligeable d'hydrocarbures (CH_2)_n de la pompe, l'autre est dû à la présence d'une quantité résiduelle appréciable de vapeur d'eau. D'une importance mineure à la température ambiante, ces effets sont surtout gênants à nos faibles énergies (100 keV), lorsque le cristal et le détecteur sont refroidis.

Les couches d'adsorption sur le cristal et sur le détecteur freinent les particules primaires d'une manière excessive; elles détériorent le parallélisme du faisceau et diminuent ainsi l'effet de canalisation. Les pertes inélastiques supplémentaires dans ces couches réduisent et faussent le signal des protons; elles exigent des mesures de contrôle du taux de couverture éventuel du détecteur.

Il n'est d'ailleurs pas étonnant, si on pense aux problèmes du vide à basse température que, jusqu'à maintenant, peu de mesures de canalisation aient été faites avec des cibles et des détecteurs refroidis. Les mesures de rétrodiffusion peuvent être extrêmement sensibles à quelques monocouches adsorbées.

Les mesures suivantes nous ont renseignés sur l'état du vide. Au début, nous ne pouvions mesurer que la canalisation d'une surface de glace qui était en train de sublimer. En abaissant la température au-dessous de -150°C , la canalisation n'était plus détectable, parce qu'une couche de glace amorphe de plusieurs milliers d'Angströms se formait rapidement.

Nous avons, en plus, observé que la hauteur des signaux de particules monoénergétiques diminuait continuellement lorsque le détecteur était à une température inférieure à -100°C . Un réchauffement intermédiaire du détecteur causait une augmentation du signal, mais il restait en-dessous de sa valeur initiale. Avec le pouvoir de freinage pour $(\text{CH}_2)_n$, $-\frac{dE}{dx} = 7,7 \text{ eV}/\text{\AA}$ selon /42/, pratiquement égal à celui de la glace, il était possible d'estimer la vitesse de formation de cette couche, composée de H_2O et de $(\text{CH}_2)_n$, à environ $200 \text{ \AA}/\text{h}$.

Cette valeur a été confirmée par des mesures d'implantation de xenon dans la glace présentées dans la fig. 9. Les ions de xenon sont freinés sur une distance d'environ $50 \text{ \AA}$ et donnent lieu à un pic bien séparé du spectre de la glace. Nous avons constaté que ce pic se déplace graduellement vers les basses énergies, ce qui n'est explicable que par la formation d'une couche d'adsorption externe. Ces mesures ont prouvé la formation d'une couche condensée à -160°C sur la glace d'environ $250 \text{ \AA}/\text{h}$.

Une cible de béryllium pur avec une surface légèrement oxydée a été refroidie pendant 9 heures à -180°C et ensuite réchauffée à la température ambiante. La courbe a de la fig. 9a donne le spectre avant refroidissement, b celui après le refroidissement. La tête du spectre a nettement changé; la zone hachurée ne peut représenter que l'adsorption d'une pellicule de $(\text{CH}_2)_n$ de plusieurs centaines d'Angströms. Ces résultats nous ont incités à améliorer les conditions du vide.

Nous avons alors remplacé la pompe à diffusion par une pompe turbomoléculaire Turbovac 350, Leybold-Heraeus. Grâce à son facteur de compression très élevé pour des molécules $(CH_2)_n$, elle empêche pratiquement tout retour d'hydrocarbures. Pendant les périodes d'arrêt, nous la remplissons d'azote sec. Une éventuelle remontée d'huile, en cas de panne de courant du secteur de 220 V, ne peut pas se produire, car un système de sécurité fait entrer de l'azote sec à une pression d'environ 1 Torr.

De plus, le coude de raccordement entre la chambre et la pompe est maintenant étuvable à $100^{\circ}C$, ce qui permettrait, le cas échéant, de désorber ses surfaces après de longues périodes d'arrêt.

Une amélioration supplémentaire des conditions du vide a encore été obtenue en supprimant tous les matériaux en plastique qui ont déjà, à 10^{-6} Torr, un taux de vaporisation appréciable. Les "o-rings" qui ne peuvent pas être remplacés dans la chambre à réaction par des joints métalliques sont maintenant en Viton et ils sont graissés avec une graisse pour le vide élevé (Apiezon AP100).

La diminution de la vapeur d'eau est plus facile à réaliser; nous avons installé une enceinte à grande surface d'environ 500 cm^2 , refroidie à la température de l'azote liquide, qui entoure le cristal et le protège. A cette température, la tension de vapeur d'eau est de 10^{-21} Torr, indiquée par Delafosse /58/. Cependant, l'enceinte n'a diminué que de deux ordres de grandeur la pression partielle de l'eau, l'amenant à 2.10^{-9} Torr. (La différence s'explique principalement par les fuites naturelles de joints d'étanchéité). Pour déterminer cette valeur, nous avons installé des plaques en béryllium recouvertes d'environ 4 couches atomiques d'or. Elles ont été préparées dans la station d'évaporation de l'Institut; leur épaisseur a été déterminée, d'une part, par le système incorporé à celle-ci (quartz oscillant) et, d'autre part, par le taux de rétrodiffusion des protons qui permet, en connaissant l'intensité du faisceau incident, de calculer par la formule de Rutherford le nombre de centres de diffusion par unité de surface. Ceci est possible, car le pic de l'or est situé à 98.1 keV, c'est-à-dire assez loin du bord supérieur du spectre du béryllium à 65.1 keV.

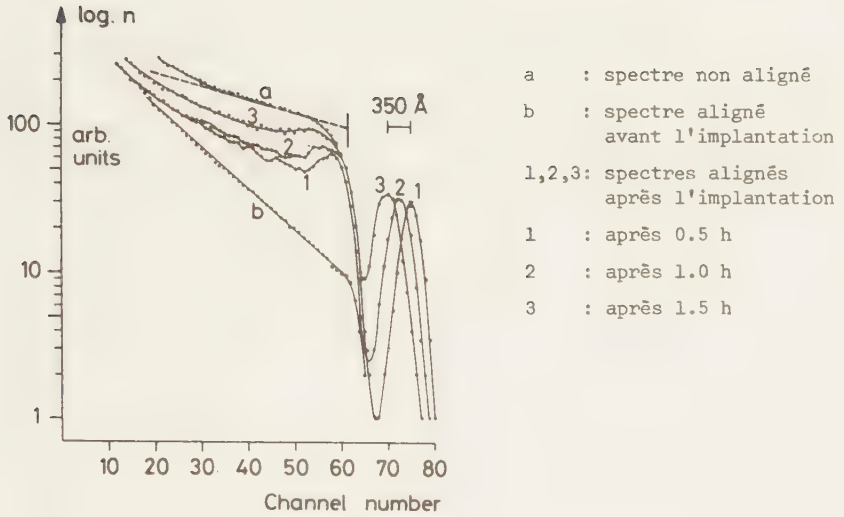


Fig. 9 Adsorption de la vapeur d'eau du gaz résiduel sur un cristal de glace ($T = -157^{\circ}\text{C}$) implanté avec du xénon /50/

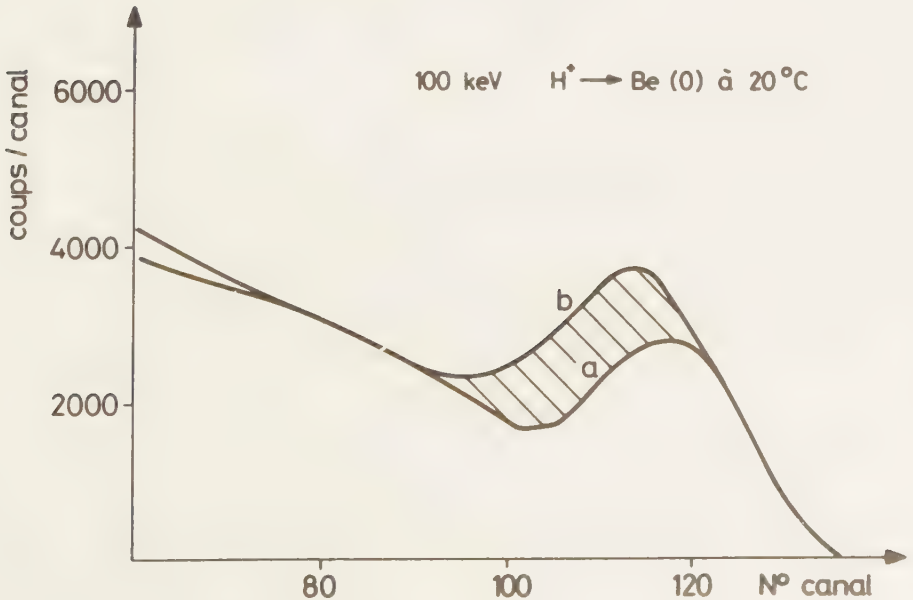


Fig. 9a Dépôt $(\text{CH}_2)_n$ observé sur du béryllium oxydé
a avant et b après cycle thermique

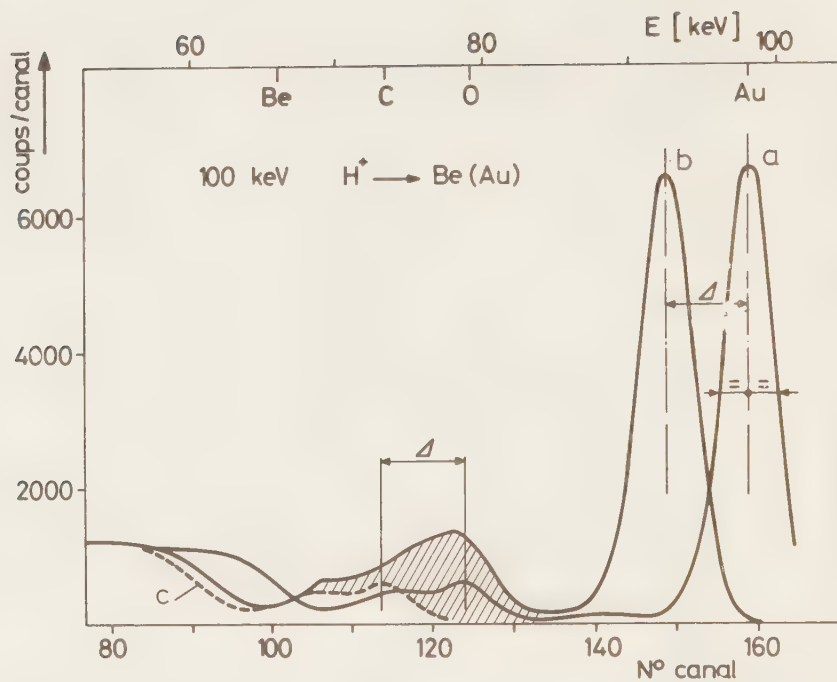


Fig. 10 Adsorption de la vapeur d'eau (section hachurée) sur une cible de Be ($T = -185^{\circ}C$) recouverte d'une couche d'Au de $13 \text{ \AA}$

a : spectre initial du Be et pic d'Au

b : spectre modifié par la couche adsorbée

c : spectre initial a déplacé de Δ

A l'aide de la fig. 10, nous constatons, lorsqu'une pellicule d'eau est adsorbée (après 21 heures à -185°C dans le cas spécifié), que:

- le pic de l'or s'est déplacé vers des canaux d'énergie inférieure;
- le pic d'eau à la position de l'oxygène est bien séparé et a nettement augmenté.

Le déplacement Δ et l'augmentation de l'aire du pic de l'eau permettent la détermination de l'épaisseur de la couche adsorbée par deux méthodes indépendantes, qui seront discutées en détail dans le chapitre 4.

La théorie cinétique des gaz donne la relation entre le flux F et la densité n des molécules d'eau /58/.

$$F = \frac{1}{4} n v_m = \frac{1}{4} n \sqrt{\frac{8kT}{\pi M}} \quad (4)$$

n = densité à $T = 300^{\circ}\text{K}$

v_m = vitesse moyenne

A plusieurs reprises, nous avons mesuré sur un échantillon refroidi à -185°C un dépôt de 3 monocouches/h de vapeur d'eau correspondant à un flux $F = 9.5 \cdot 10^{11} \text{ mol.s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$; cela nous permet de calculer la densité n , puis la pression partielle de vapeur d'eau, en supposant que toutes les molécules qui heurtent la surface froide restent collées. La valeur obtenue de 2×10^{-9} Torr correspond à une température de rosée $\theta_r = -133^{\circ}\text{C}$ selon la fig. 11; nous aurons donc de la sublimation pour $T > \theta_r$ et de l'adsorption pour $T < \theta_r$.

La moyenne des résultats sur plusieurs séries de mesures avec ces cibles nous permet de résumer les améliorations obtenues. La qualité du vide dans la chambre à réaction nous paraît maintenant suffisante pour les mesures de ce travail et pour des mesures ultérieures. En résumé:

- Après deux jours de pompage, la condensation naturelle est inférieure à 3 couches moléculaires d'eau par heure.

- La vitesse de condensation change peu si la température du cristal est abaissée de -150°C à -180°C .
- La fraction des hydrocarbures adsorbés sur le détecteur refroidi est pratiquement négligeable ($5 \text{ \AA}/\text{jour}$ au maximum).
- La durée de vie des détecteurs installés après l'amélioration du vide est maintenant aussi nettement supérieure à la valeur antérieure.

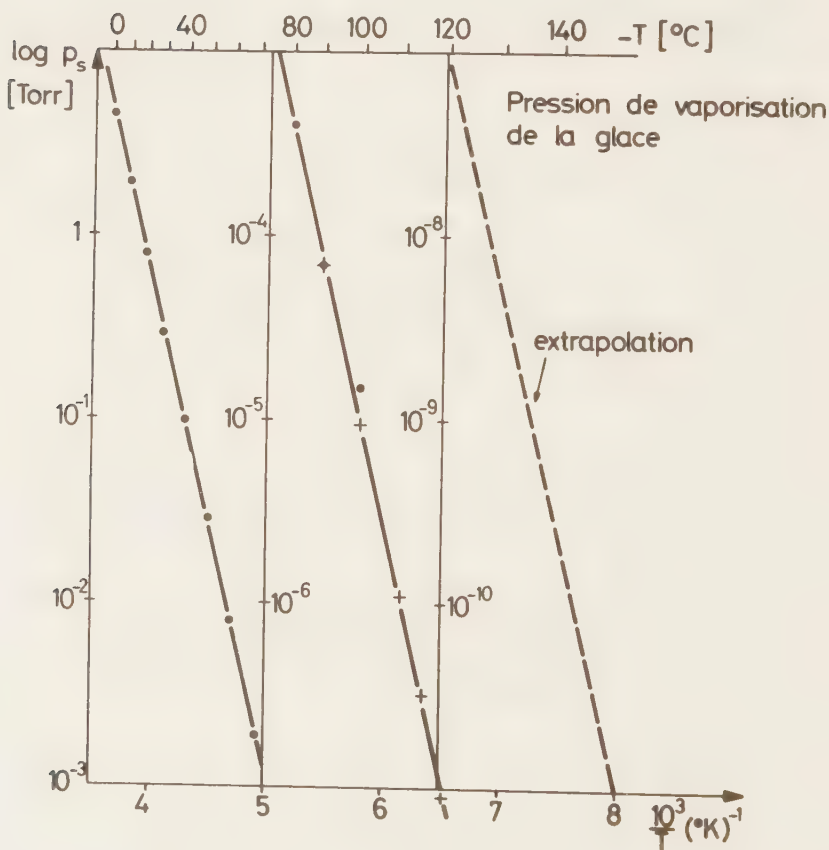


Fig. 11

Tension de vapeur de la glace

- Handbook of Chem. and Phys. 49th edition (1968)
- + Am. Inst. of Phys. Handbook 3rd edition (1972)

.. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION

..1. Conditions expérimentales permettant la mesure de la canalisation axiale

Nous avons pu observer pour la première fois la canalisation dans un monocristal de glace en octobre 1970. A cette époque, le système de détection était encore assez simple. Il se composait essentiellement d'un photomultiplicateur et d'un scintillateur plastique NE 102. La fig. 12 montre le puits caractéristique de la canalisation mesuré de cette manière pour des protons de 100 keV. La canalisation correspond ici à l'axe c, $\langle 00.1 \rangle$, du réseau de la glace et on peut caractériser la courbe normalisée, qui présente l'intensité rétrodiffusée à 150° en fonction de l'angle d'incidence entre l'axe cristallin principal et le faisceau, par deux paramètres:

- sa demi-largeur à la moitié de sa profondeur, notée ψ_1 ;
- sa profondeur relative, appelée rendement minimal χ .

Nous avons surtout mis l'accent sur la canalisation axiale, car l'effet est beaucoup plus marqué que dans le cas de la canalisation planaire. Les valeurs obtenues en 1970 étaient: $\psi_1 = 0.85^\circ$ et $\chi = 0.32$ à une température pour laquelle le cristal sublimait fortement. En comparant cette valeur de χ avec les valeurs expérimentales de quelques %, obtenues par d'autres groupes dans des métaux et des semi-conducteurs, il était évident qu'une application fructueuse et raisonnable n'était possible qu'en arrivant à un rendement minimal comparable. Ce n'est qu'après avoir modifié la chambre et le système de pompage que nous avons pu finalement obtenir un rendement minimal près de la surface de 0.05 ± 0.01 selon les axes c et a (température: $T = -150^\circ\text{C}$)

Voyons maintenant comment il faut procéder pour orienter rapidement un cristal. L'échantillon est coupé dans un monocristal brut, dont l'orientation est déjà grossièrement connue par des mesures antérieures de canalisation ou par des figures de Tyndall produites par irradiation de lumière infra-rouge.

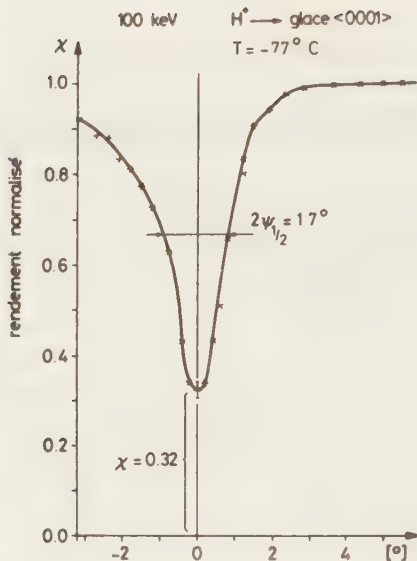


Fig. 12 Canalisation $\langle 00.1 \rangle$ de la glace mesurée avec un scintillateur

Le taux de comptage varie en fonction des angles d'orientation azymutal (φ) et zénital (ψ). Les points (φ, ψ) pour lesquels le taux de comptage est réduit d'environ 50 % par rapport aux autres points forment une figure d'étoile caractéristique à 12 branches (fig. 13). Chaque branche correspond à de la canalisation planaire et leur intersection (centre de l'étoile) à la canalisation axiale. On voit donc que, pour trouver cette dernière, il suffit de faire quelques séries de mesures pour des angles ψ fixes et φ variables (par exemple entre -10° et $+10^\circ$ par pas de 0.5°). A la fin, il faut relier les points des minima planaires observés par des droites et déterminer le point d'intersection de celles-ci, qui définit la direction donnant le rendement minimal axial. Ensuite, on choisit des couples de points de telle façon qu'on traverse le centre de l'étoile dans une direction faisant un angle de 10° avec une des branches. Cet angle est choisi de façon à éviter une éventuelle canalisation planaire pour des plans d'indices plus élevés et il nous permet de fixer la direction pour la mesure du spectre aléatoire; ce dernier a été choisi 8° hors de la direction de la canalisation axiale. Ce procédé est confirmé par des mesures faites sur de la glace amorphe condensée à très basse température.

Détermination de la canalisation axiale dans le réseau hexagonal

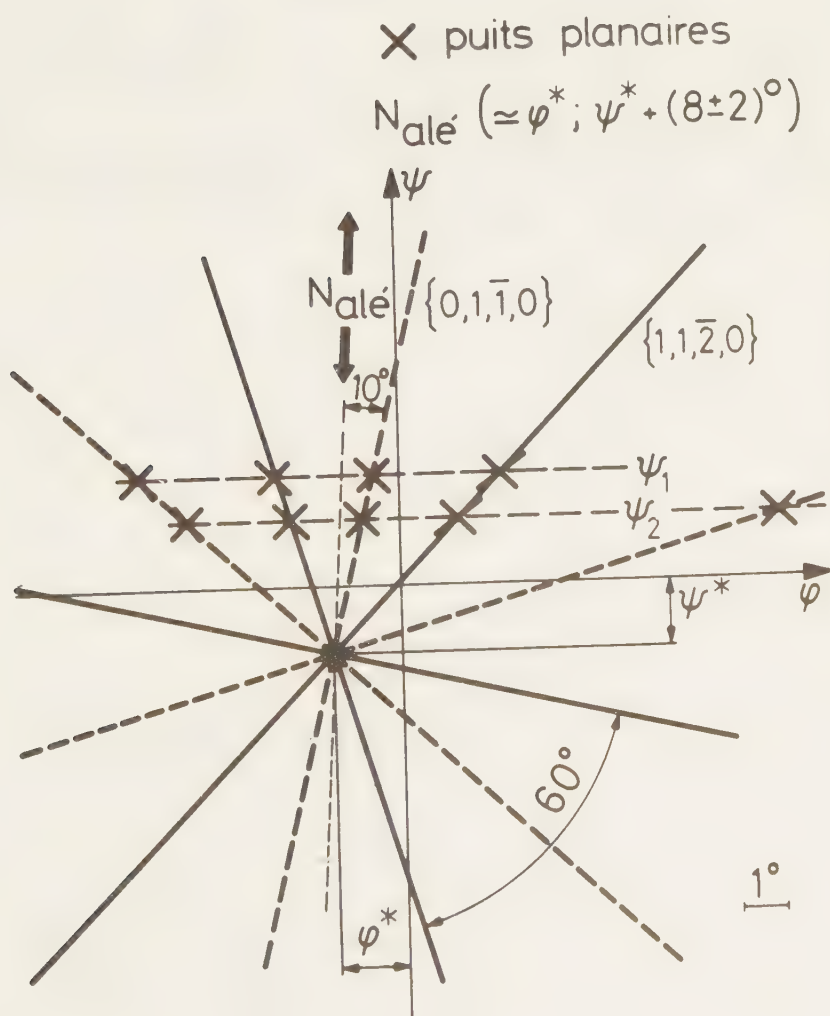


Fig. 13 Carte stéréographique schématisée du réseau hexagonal
(voir texte)

Introduisons maintenant la manière d'établir l'échelle en profondeur à partir de l'énergie des protons analysés à l'aide d'un multicanal.

Sans tenir compte des diffusions élastiques et inélastiques à petit angle, nous obtenons cette échelle en considérant les pertes spécifiques de freinage. Ces dernières se composent des pertes inélastiques

ΔE_1 et ΔE_2 sur les parcours d'entrée et de sortie et de la perte cinématique ΔE_{el} transférée à l'atome de recul (voir les fig. 14 et 15). L'énergie finale E de la particule diffusée à la profondeur x permet la calibration énergie-profondeur par les relations suivantes:

$$E = E_0 - (\Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_{el}) \quad (5)$$

$$\Delta E_1 = \int_0^{x/\cos\theta_1} \beta S(E) dx \quad \Delta E_2 = \int_{x/\cos\theta_2}^0 S(E) dx \quad (6)$$

$$\Delta E_{el} = \left(1 - \left(\frac{M_1 \cos \theta + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}}{M_1 + M_2} \right)^2 \right) (E_0 - \Delta E_1) \quad (7)$$

Le paramètre β tient compte des pertes réduites de freinage pour une particule canalisée. En général $\beta = 1$ pour le faisceau aléatoire et $\beta = \frac{1}{2}$ pour le faisceau canalisé.

Le pouvoir spécifique de freinage $S(E) = -\frac{dE}{dx}$ des protons à basse énergie a été mesuré dans la vapeur d'eau par Reynolds /40/. D'autres valeurs expérimentales /40,41/ et théoriques s'accordent avec celle-ci dans la marge d'incertitude spécifiée de 10 %. Nous nous basons dans nos calculs sur la valeur expérimentale de Reynolds, qui est de 8,4 eV/Å pour une densité $\rho = 0.93 \text{ g/cm}^3$ à -90°C . Elle est, en bonne approximation, constante entre 50 et 100 keV et elle nous semble plus réaliste que les valeurs d'une publication récente /42/ basées sur des études de relations systématiques entre des mesures et des prédictions théoriques, extrapolées à des énergies plus basses.

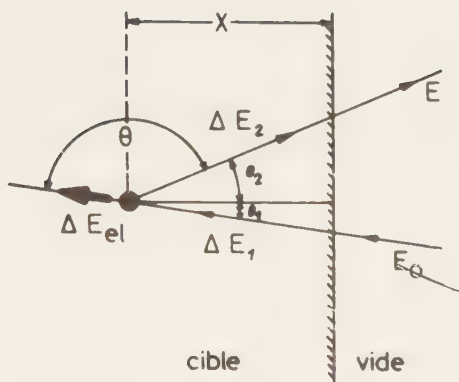


Fig. 14 Freinages inélastique et élastique d'un ion dans la matière

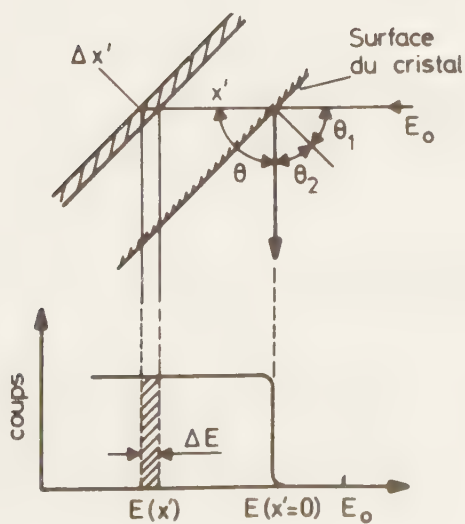


Fig. 15 Calibration énergie-profondeur des spectres de rétrodiffusion

Nous pouvons calculer avec les formules précédentes la calibration profondeur-énergie en considérant le choc proton-oxygène:

a) cas d'un proton canalisé $\beta = \frac{1}{2}$

$x(\text{\AA})$	$\Delta E_1(\text{keV})$	$\Delta E_{e1}(\text{keV})$	$\Delta E_2(\text{keV})$	$E(\text{keV})$
0	-	20.9	-	79.1
500	2.1	20.5	4.8	72.5
1000	4.2	20.0	9.7	66.1
2000	8.4	19.0	19.4	53.2
3000	12.6	18.3	29.1	40.0

b) cas d'un proton aléatoire $\beta = 1$

$x(\text{\AA})$	$\Delta E_1(\text{keV})$	$\Delta E_{e1}(\text{keV})$	$\Delta E_2(\text{keV})$	$E(\text{keV})$
0	-	20.9	-	79.1
500	4.2	20.0	4.8	71.0
1000	8.4	19.1	9.7	62.8
2000	16.8	17.5	19.4	46.3
3000	25.1	15.7	29.1	30.1

Tableau 6 Calibration énergie-profondeur de rétrodiffusion des protons de 100 keV dans la glace

Notons que la marge d'incertitude en énergie du système de détection, $\text{FWHM} = 3.5 \text{ keV}$ (FWHM : full width at half maximum) d'un signal mono-énergétique a comme conséquence une incertitude en profondeur de $\Delta x = \pm \frac{3.5 \times 1000}{2 \times 2 \times 8.4} = \pm 105 \text{\AA}$, ce qui correspond à ± 30 couches moléculaires. Dans toutes les mesures, le faisceau a été injecté presque perpendiculairement à la face d'observation.

Tous nos spectres, canalisés et aléatoires, sont calibrés en profondeur avec les valeurs du tableau b). Nous négligeons donc la différence entre les pertes des protons canalisés et celles des protons non canalisés. La correction serait inutilement compliquée si on s'intéresse à des zones près de la surface, là où de toute manière la résolution donne une certaine imprécision. En outre, des mesures récentes de canalisation à basse énergie ont donné dans plusieurs matériaux β_{al} /56/.

L'interprétation des résultats exige une discussion détaillée des deux paramètres caractéristiques de la canalisation ψ_1 et χ pour un cristal non perturbé par des couches adsorbées. La meilleure préparation de la surface est obtenue par sublimation à -80°C et par bombardement ionique simultané.

Entre -70°C et -130°C , la formation d'une pellicule d'adsorption stable sur le cristal est empêchée par la sublimation de la surface. Nous mesurons l'échantillon immédiatement après un refroidissement rapide et nous trouvons ainsi à -180°C une surface cristalline.

Mentionnons encore que des études faites au microscope électronique à balayage montrent que la surface évaporée présente un relief dominé par des facettes perpendiculaires à l'axe c /63/, ce qui nous semble être favorable à la canalisation dans cette direction au moins.

4.2. Angle critique

Nous avons mesuré l'angle critique ψ_1 , défini dans le chapitre 4.1., dans la glace hexagonale selon les axes c et a. L'ordonnée des figures 16 et 17 représente l'intensité rétrodiffusée à 150° en fonction de l'angle entre l'axe cristallin et le faisceau de protons, dont l'énergie est de 100 keV. L'intensité, rétrodiffusée jusqu'à une certaine profondeur x, est analysée en énergie avec un monocanal selon le schéma de bloc de la fig. 8. Généralement, on étudie une zone mince jusqu'à $500 \text{ \AA}$ ou bien $1000 \text{ \AA}$. Nous essayons d'éviter l'effet planaire, qui augmente légèrement la largeur du puits et le rend, en plus, asymétrique. Nous faisons, pour cette raison, le balayage angulaire dans un plan ("tilting plane"), qui est incliné à 10° par rapport à un des plans principaux caractéristiques de la canalisation planaire (voir fig. 13). La comparaison entre l'expérience et la théorie est alors possible.

Nous nous intéressons seulement à la canalisation axiale. Les paramètres caractéristiques sont l'angle critique ψ_1 et le rendement minimal χ , calculés sur la base du modèle de Lindhard /43/ qui, le premier, a démontré l'influence du réseau cristallin sur le parcours d'un ion canalisé. Nous discutons brièvement de quelques notions et concepts de la canalisation en dérivant la formule de Lindhard pour l'angle caractéristique, qui détermine le domaine d'existence de l'effet, et comparons nos résultats avec les prédictions théoriques à l'aide d'un formalisme plus raffiné conçu par Barrett /44/.

A l'aide d'un modèle de structure, l'anisotropie du réseau cristallin simple devient évidente lorsque la direction d'observation est parallèle à l'un des axes principaux à petit indice. Les atomes sont alignés selon des chaînes et se recouvrent complètement. Ces chaînes forment des canaux et, en plus, un ensemble de plans parallèles. Cette division caractéristique du réseau en chaînes et plans disparaît déjà après une faible rotation de quelques degrés d'un modèle de structure et la distribution atomique paraît de plus en plus aléatoire, comme dans de la matière amorphe.

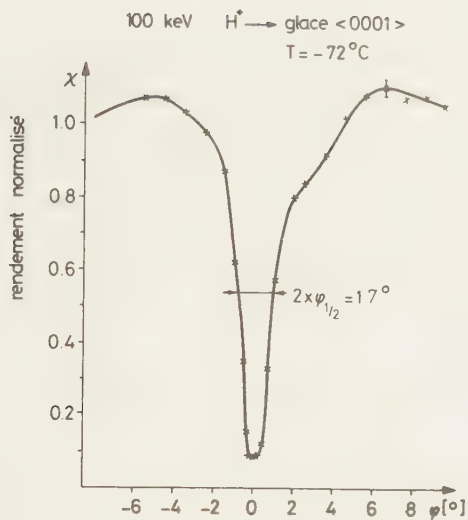


Fig. 16 Canalisation $\langle 00.1 \rangle$ de la glace
 $x = 0$ à $1000 \text{ \AA}$

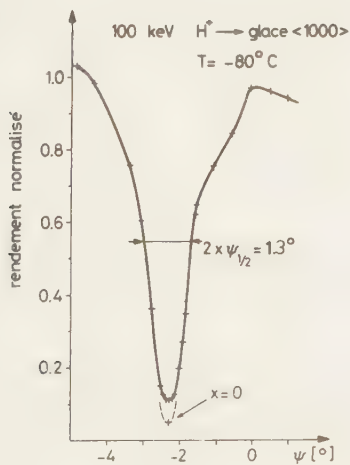


Fig. 17 Canalisation $\langle 10.0 \rangle$ de la glace
 $x = 0$ à $1000 \text{ \AA}$

Une particule dont la trajectoire est presque parallèle à l'axe d'un canal $\psi < \psi_c$ et qui reste près de l'axe de celui-ci $\rho > \rho_c$ (ρ est la distance entre l'ion et la chaîne), subit un potentiel moyen $U(\rho)$ continu qui ne contient pas de termes reflétant la périodicité du réseau le long du canal. La trajectoire est alors très peu courbée, sans changement brusque de direction. L'angle et la distance d'approche critiques ψ_c et ρ_c sont reliés l'un à l'autre.

Imaginons une particule canalisée (pour laquelle $\psi \ll 1$ et ainsi $\sin \psi \approx \psi$) se heurtant à la barrière de potentiel d'une chaîne. Son impulsion transversale est $p_\perp = p_0 \sin \psi$, l'énergie correspondante $E_\perp = p_\perp^2 / 2M_1 = E_0 \sin^2 \psi$. Classiquement, l'angle maximal critique ψ_c est déterminé par la hauteur de la barrière $U(\rho_c)$ en tenant compte de la conservation de l'énergie: $U(\rho_c) = E_\perp = E_0 \psi_c^2$. Ainsi, nous trouvons:

$$\psi_c = (U(\rho_c)/E_0)^{1/2} \quad (8)$$

ψ_c limite le domaine de validité de ce modèle, dit modèle continu, qui utilise l'approximation des potentiels moyens de chaînes $U(\rho)$. L'expression de Lindhard pour une chaîne statique de périodicité d , valable pour $\rho > \rho_c$, est:

$$U_s(\rho) = \frac{1}{d} \int_{-\infty}^{+\infty} V(\sqrt{x^2 + \rho^2}) dx \approx \frac{Z_1 Z_2 e^2}{d} \ln \left(\left(\frac{a_{TF} C'}{\rho} \right)^2 + 1 \right) \quad (9)$$

Le rayon d'écran est $a_{TF} = 0.8853 a_0 / Z_2^{1/3}$ pour la diffusion d'un proton ($a_0 = 0.529 \text{ \AA}$ est le rayon de Bohr), $C' = (3)^{1/2} \cdot a_{TF}$ est de $0.23 \text{ \AA}$ pour $Z_2 =$

Pour $\psi = \psi_c$ on a $\rho = \rho_c \sim a_{TF}$. Nous obtenons ainsi (à un facteur multiplicatif près) l'angle caractéristique de Lindhard noté en général ψ_1

$$\psi_c \approx \psi_1 = \left(\frac{2Z_1 Z_2 e^2}{dE_0} \right)^{1/2} \quad (10)$$

valable dans le domaine de haute énergie $E_0 > E' = 2Z_1 Z_2 e^2 d/a_{TF}^2$ ($E' = 15,7$ keV selon l'axe c de la glace). Si, par l'effet des vibrations thermiques ou des défauts de structure $E_{\perp}$ devient suffisamment grande et ainsi $\rho < \rho_c$, la particule s'approche du coeur de la chaîne, où les centres de diffusion individuels deviennent apparents et les chocs successifs ne sont plus corrélés. Alors, l'énergie transversale $E_{\perp}$ n'est plus conservée; elle augmente et rend la trajectoire instable. La particule sort du canal, elle est décanalisée.

Résumons les résultats principaux de la théorie de Lindhard: Elle prédit la relation $\psi_c \propto (Z_1 Z_2 / E_0 d)^{1/2}$ selon laquelle l'angle caractéristique dépend des nombres de charges des noyaux de l'ion Z_1 et de la cible Z_2 , l'énergie E_0 du projectile et la périodicité de la chaîne d. Ce comportement est expérimentalement confirmé et l'approximation du potentiel continu de chaîne est valable. Cependant, les mesures de l'angle ψ_2 coïncident seulement à un facteur C près avec l'angle de Lindhard: $\psi_2 = C \psi_1$, C étant un facteur entre 0.5 et 2, qui est à adapter pour chaque expérience et chaque direction empiriquement. Cette circonstance s'explique par le fait que le modèle de Lindhard utilise l'approximation du réseau cristallin par des chaînes statiques sans tenir compte des vibrations thermiques.

La constante empirique de Lindhard peut être calculée avec l'expression analytique de Barrett /44/

$$\psi_2 = k f_s^{1/2} \left(\frac{m \langle u_1^2 \rangle}{a_{TF}} \right)^{1/2} \psi_1 = C \psi_1 \quad (11)$$

résultant de l'adaptation des résultats de simulation de Monte-Carlo à ceux obtenus expérimentalement dans un cristal de tungsten. Cette formule est dérivée pour un réseau à 3 dimensions et elle a été prouvée dans différentes structures cubiques (sc, fcc, bcc et celle du diamant). Elle est en accord quantitatif avec les mesures dans de nombreux métaux semi-conducteurs et isolants /61/. Pour les ions H^+ et He^+ d'une énergie entre 0.5 MeV et 10 MeV la marge d'incertitude est de 10 % (à peu d'ex-

ceptions près). k et m sont des paramètres adaptables, ψ_1 est l'angle de Lindhard et f_s est une fonction tabulée décrivant l'effet d'écran dans le potentiel continu de chaîne. Le comportement canalisant d'une chaîne dynamique, soumise à des vibrations d'une amplitude moyenne à une dimension perpendiculaire à la chaîne $\langle u_1^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$, s'obtient en partant du cas de la chaîne statique dont le potentiel continu U_s est calculé en approchant la fonction de Thomas-Fermi par celle d'un potentiel de type Molière

$$\phi(r/a_{TF}) = \sum_{i=1}^3 \alpha_i \exp(\beta_i \frac{r}{a_{TF}}) \quad (12)$$

$[\alpha_i] = [0.1, 0.55, 0.35]$ et $[\beta_i] = [6.0, 1.2, 0.3]$. On définit

$$f_s(\rho/a_{TF}) = \int_0^\infty \frac{\phi(\sqrt{\rho^2 + x^2}/a_{TF})}{\sqrt{\rho^2 + x^2}} dx = \sum_{i=1}^3 \alpha_i K_0(\beta_i \frac{\rho}{a_{TF}}) \quad (13)$$

K_0 est la fonction modifiée de Bessel. Nous trouvons une expression du potentiel de chaîne en relation avec l'angle de Lindhard ψ_1 :

$$U_s = (2Z_1 Z_2 e^2/d) f_s(\frac{\rho}{a_{TF}}) = E_0 \psi_1^2 f_s(\frac{\rho}{a_{TF}}) \quad (14)$$

L'angle critique est finalement donné par

$$\psi_c = \sqrt{U_s(\rho_c)/E_0} = f_s^{\frac{1}{2}}(\rho_c) \psi_1 \quad (15)$$

et l'adaptation des calculs de Monte-Carlo à l'expérience spécifie:

$$\psi_{\frac{1}{2}} = k \psi_c = k f_s^{\frac{1}{2}}(\rho_c) \psi_1 \quad (16)$$

$$\rho_c = m \langle u_1^2 \rangle^{\frac{1}{2}} \quad (17)$$

Dans les deux domaines d'énergie, on a: $k = 0.80$, $m = 1.2$ si $E_0 > E'$ et $k = 0.72$, $m = 1.0$ si $E_0 < E'$. Les relations ci-dessus sont purement empiriques et il n'existe pas de modèle physique qui puisse expliquer les valeurs de k et m et, surtout, leur différence entre le domaine de haute et celui de basse énergie. Cependant, il s'ensuit que l'angle mesuré ψ_1 est toujours plus petit que l'angle caractéristique ψ_1 ; alors, la distance critique d'approche dépend principalement de l'amplitude de vibration $\langle u_1^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$, ce qui remplace l'hypothèse antérieure de Lindhard $\varrho_c \sim a_{TF}$.

La majorité des mesures ainsi que nos propres observations appartiennent au domaine de haute énergie $E_0 > E'$, dans lequel la validité de la formule de Barrett ($k = 0.80$ et $m = 1.2$) est souvent vérifiée. En plus, les calculs ne diffèrent que d'environ 1 % lorsque nous prenons les valeurs $k = 0.72$ et $m = 1.0$, valables pour $E_0 < E'$. Ces deux circonstances permettent de supposer que la formule de Barrett est aussi valable à notre énergie de 100 keV.

Sur la base du formalisme de Barrett, nous calculons les valeurs selon les axes a et c de la glace hexagonale, données dans le tableau suivant. Nous remplaçons le cristal par son sous-réseau d'oxygène sans tenir compte des atomes d'hydrogène dont le comportement canalisant est faible, comme nous le montrons ci-après.

Les calculs sont faits en utilisant les valeurs suivantes. L'amplitude de vibration $\langle u_1^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ a été mesurée, d'une part, par diffraction de rayons X par Zajac /60/ ($-100^\circ\text{C} < T < 0^\circ\text{C}$), d'autre part, par diffraction de neutrons par Lonsdale /21/ ($T = -50^\circ\text{C}$ et -150°C). Sur la base de la théorie de Debye, qui donne pour un cristal monoatomique

$$\langle u_1^2 \rangle = \frac{1}{3} \frac{9 \hbar^2 T^2}{Mk\theta} \int_0^{\frac{\theta}{T}} \left(\frac{1}{e^u - 1} + \frac{1}{2} \right) u \, du = \text{cst } F\left(\frac{T}{\theta}\right) \quad (18)$$

on peut approcher la fonction $F\left(\frac{T}{\theta}\right)$ par une droite, donnant une erreur relative inférieure à 0.02 au-dessus de la température $T > 0.6\theta = -158^\circ$

($\theta_{\text{glace}} = -81^{\circ}\text{C}$)* Nos valeurs sont ainsi interpolées ou extrapolées. On obtient pour la canalisation le long $\langle 00.1 \rangle : \langle u_1^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = 0.25 \text{ \AA}$ (réf. de Zajac) respectivement $\langle u_1^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = 0.17 \text{ \AA}$ (réf. de Lonsdale), $d_0 = \frac{c}{2} = 3.67 \text{ \AA}$, et pour la canalisation le long $\langle 10.0 \rangle : \langle u_1^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = 0.17 \text{ \AA}$ (réf. de Zajac) respectivement $\langle u_1^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = 0.16 \text{ \AA}$ (réf. de Lonsdale), $d_0 = a = 4.50 \text{ \AA}$. Les valeurs $k = 0.80$, $m = 1.2$ et $a_{\text{TF}} = 0.23 \text{ \AA}$ sont valables pour les deux axes.

axe cristallin	$\langle 00.1 \rangle$	$\langle 10.0 \rangle$
température ($^{\circ}\text{C}$)	-72	-80
ψ_2 ($^{\circ}$) mesure	0.85 ± 0.10	0.70 ± 0.10
ψ_1 ($^{\circ}$) (Lindhard) $Z_2 = 8$	1,4	1.25
ψ_2 ($^{\circ}$) (Barrett) $Z_2 = 8$	0.80(a), 0.95(b)	0.85(a), 0.85(b)
ψ_2 ($^{\circ}$) (Gammel) chaîne diatomique	0.85(a)	---

Tableau 7 Comparaison des angles ψ_2 expérimentaux et théoriques de la glace hexagonale. Le calcul est basé sur l'amplitude des vibrations $\langle u_1^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ mesurée par Zajac (a) et par Lonsdale (b). Les équations utilisées sont: Lindhard - No 10, Barrett - No 11, Gemmel - No 19.
profondeur de rétrodiffusion = $1000 \text{ \AA}$
plan de balayage: 10° par rapport $\{0,1,\bar{1},0\}$
nombre des couches superficielles amorphes: < 5

L'angle ψ_2 de la dernière ligne du tableau est calculé en tenant compte, en plus, du sous-réseau d'hydrogène. Une contribution des atomes d'hydrogène peut seulement se manifester le long de l'axe c dans lequel des chaînes diatomiques, composées d'oxygène (périodicité $\bar{d}_0 = 3.67 \text{ \AA}$) et d'hydrogène (périodicité $\bar{d}_H = 7.34 \text{ \AA}$) sont situées dans les coins de l'hexagone, comme le montre la fig. 18. Selon $\langle 10.0 \rangle$, l'angle ψ_2 n'est déterminé que par les atomes d'oxygène parce que, dans cette direction, toutes les chaînes sont monoatomiques et le pouvoir canalisant des chaînes purement hydrogéniques est limité à un angle d'incidence

* American Inst. of Phys. Handbook, 3. ed., 1972, p. 4-115

égal à environ la moitié de celui d'une chaîne O.

Chaque chaîne O a dans son voisinage trois chaînes H dont deux appartiennent au même canal. Leur périodicité est le long $\langle 00.1 \rangle$ de 7.34 Å. Le long $\langle 10.0 \rangle$ deux chaînes ont la périodicité $d_{1H} = 9.0$ Å et la troisième a une périodicité deux fois plus petite $d_{2H} = d_{1H}/2 = 4.50$ Å. A l'aide de la formule de Barrett, nous calculons les angles $\psi_1(H)$ des chaînes d'hydrogène, en prenant le premier rayon de Bohr $a_0 = 0.529$ Å comme rayon d'écran. Le long $\langle 00.1 \rangle$ il vaut $\psi_1(H) = 0.3^\circ$ ($\langle u_1^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = 0.24$ Å) et le long $\langle 10.0 \rangle$ $\psi_1(H) = 0.4^\circ$ pour $d_{2H} = 4.50$ Å et $\psi_1(H) = 0.3^\circ$ pour $d_{1H} = 9.0$ Å ($\langle u_1^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = 0.19$ Å). Il s'ensuit que l'effet du sous-réseau H ne peut plus être négligé pour une incidence au-dessous de ces angles. Au-dessus, p. ex. aux angles mesurés $\psi_1 \sim 2 \psi_1(H)$, il n'intervient que selon $\langle 00.1 \rangle$ pour les chaînes diatomiques O et H. Le comportement de celles-ci peut être discuté à l'aide d'une formule généralisée, dérivée par Gemmel /12/ pour une chaîne polyatomique à partir du principe de superposition des potentiels. Etant donné les atomes du type j (O : j = 1 et H : j = 2), il vaut:

$$\psi_1 = 0.80 \left(\left(\sum_{j=1}^2 U_j (1.2 \langle \tilde{u}_1^2 \rangle^{\frac{1}{2}}) - U_0 \right) / E_0 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (19)$$

$1.2 \langle \tilde{u}_1^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ est la rayon critique d'approche déterminé par la plus grande des amplitudes de vibration des atomes de la chaîne. U_0 est une constante de normalisation, qui annule le potentiel total au centre du canal. Pour la glace, on peut grossièrement estimer U_0 à partir d'un potentiel de type Thomas-Fermi, qui donne une valeur négligeable de l'ordre de 1 eV ($\varphi = 2.6$ Å).

Avec la formule de Gemmel (équation 19), nous calculons un potentiel de la chaîne diatomique, qui est au rayon critique 1.13 fois plus grand que celui de la chaîne monoatomique d'oxygène. Ainsi on a pour les angles selon l'équation 8 : ψ_1 (diatomique) = 1.06 ψ_1 (monoatomique) = 0.85°.

Ce résultat coïncide avec la valeur mesurée de $(0.85 \pm 0.10)^{\circ}$. L'imprécision expérimentale est cependant trop grande pour préciser le comportement des atomes d'hydrogène à la canalisation. Leurs vibrations thermiques sont assez marquées dans la glace, l'amplitude moyenne étant de $0.5 \text{ \AA}$ à -80°C le long de la liaison O-O (tableau No 8). Elle pourrait être trop grande pour que les noyaux d'hydrogène puissent former un potentiel de chaîne s'ajoutant à celui du réseau d'oxygène et donnant encore une contribution sensible au potentiel des parois des canaux.

L'écart entre nos valeurs de mesure et celles prédites par la théorie de Lindhard (équation 10) pour un réseau statique s'explique par le fait que l'angle critique dépend aussi appréciablement des vibrations du réseau, qui modifient le potentiel de chaîne jusqu'à la distance d'approche ρ_c (voir par ex. le travail d'Anderson et Feldman /49/ dans le cas déjà bien étudié du tungsten).

Pour l'axe a, l'écart entre l'expérience $(0.70 \pm 0.10)^{\circ}$ et le calcul (0.85°) dépasse légèrement la marge d'erreur. Ceci s'explique par le fait que l'approximation du potentiel réel du réseau cristallin par une seule chaîne isolée n'est plus absolument valable. Il intervient l'effet de l'ensemble de chaînes qui entourent le canal qui a, pour $<10.0>$, la forme d'un hexagone irrégulier.

Temp. (K)	263	253	243	233	223	213	203	193	183	173
<i>Oxygen, Thermal</i>										
Normal to c axis	0.289	0.283	0.277	0.271	0.264	0.257	0.250	0.243	0.236	0.228
Parallel to c axis	0.207	0.202	0.197	0.194	0.188	0.183	0.177	0.173	0.167	0.166
<i>Hydrogen, Thermal</i>										
Normal to c axis	0.271	0.264	0.258	0.250	0.244	0.240	0.229	0.222	0.214	0.206
Parallel to c axis	0.229	0.224	0.218	0.213	0.206	0.200	0.193	0.187	0.179	0.172
Parallel to O—O line	0.617	0.598	0.588	0.563	0.556	0.538	0.524	0.508	0.495	0.478
Normal to O—O line	0.215	0.211	0.201	0.195	0.190	0.183	0.175	0.166	0.157	0.149
<i>Hydrogen, Total</i>										
Normal to O—O line	0.276	0.272	0.269	0.263	0.258	0.246	0.244	0.242	0.236	0.230
Parallel to O—O line	0.643	0.625	0.611	0.592	0.587	0.584	0.552	0.542	0.526	0.510

Tableau 8 Amplitude (rms) en $\text{\AA}$ des vibrations thermiques et totales de la glace selon Zajac /60/. Les vibrations totales comprennent, en plus des vibrations thermiques, celles du point zéro

4.3. Rendement minimal

Revenons maintenant en détail au rendement minimal. Il dépend de la profondeur et est défini par:

$$\chi(x) = \frac{N_c(x)}{N_a(x)} \quad (20)$$

$N_c(x)$ est le taux de rétrodiffusion à la profondeur x du faisceau aligné, et $N_a(x)$ le taux pour une direction aléatoire. Le spectre correspondant à une zone étroite en profondeur (par ex. de 100 à 500 Å) est enregistré dans les 20 canaux au-dessous de la limite supérieure de l'énergie. Nous avons étudié la canalisation axiale parallèle aux axes cristallographiques a et c . Pour ce dernier, la section du canal forme un hexagone régulier dont les coins se composent de chaînes contenant alternativement des atomes d'oxygène et d'hydrogène. Chaque côté de l'hexagone est occupé par deux chaînes aperiodiques d'hydrogène avec une distance moyenne de 7.34 Å.

Dans la fig. 18, les vibrations thermiques et les rayons d'écran sont indiqués. Le choc proton- 8O est décrit au moyen du rayon de Thomas-Fermi. Ce dernier est donné par

$$a_{TF} = 0.8853 a_0 / (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2} \quad (21)$$

Pour le choc proton- 1H , le rayon de Thomas-Fermi n'est plus défini. Nous avons à traiter le cas particulier d'une collision élastique de deux particules identiques. L'angle dans le système du laboratoire θ vaut la moitié de celui θ' dans le système du centre de masse; la relation entre les sections efficaces élastiques est donnée par:

$$\sigma(\theta) = \sigma'(\theta') 4 \cos \theta \quad \theta' = 2\theta \quad (22)$$

L'angle θ est petit pour la diffusion avec un paramètre d'impact $\rho = a_{TF}$, alors $\theta \ll 1$ et $\cos \theta = 1$. Il s'ensuit que $\sigma(\theta) = 4\sigma'(\theta')$. Pour le choc proton- 1H , nous prenons le premier rayon de Bohr $a_0 = 0.529$ Å comme rayon d'écran.

Barrett a proposé en 1971 /44/ une formule pour le rendement minimal en se basant sur des simulations par des méthodes de Monte-Carlo de trajectoires de particules énergétiques dans un cristal. Si la divergence du faisceau est notée Δ , on a la formule suivante:

$$\chi = n \frac{\pi (C(\Delta) \langle u_2^2 \rangle + C'(\Delta) a_{TF}^2)}{F} \quad (23)$$

$\langle u_2^2 \rangle$: carré moyen de l'amplitude de vibration thermique perpendiculaire à la chaîne, $\langle u_2^2 \rangle = 2 \langle u_1^2 \rangle$

F : surface du canal, $F_{\langle 10.0 \rangle} = 14.1 \text{ \AA}^2$ et $F_{\langle 00.1 \rangle} = 17.5 \text{ \AA}^2$

n : nombre d'atomes appartenant au canal ($n = 2$ le long des axes a, c)

Si $\Delta = 0^\circ$, il propose $C(0^\circ) = 3.0 \pm 0.2$ et $C'(0^\circ) = 0.2 \pm 0.1$.

Etablissons un tableau pour les valeurs théoriques de χ calculées avec la formule de Barrett en ne tenant compte, pour le moment, que des chaînes d'oxygène. La colonne * correspond aux valeurs de vibrations thermiques de Lonsdale /21/ (obtenues par diffraction de neutrons) et la colonne ** à celles de Zajac /60/ (obtenues par diffraction de rayons X).

T (°C)	$\chi (10^{-2})$			
	$\langle 10.0 \rangle$		$\langle 00.1 \rangle$	
	*	**	*	**
- 80	7.4	8.4	6.2	13.1
-120	6.3	6.4	5.3	10.1
-150	5.5	4.9	4.6	7.8
-180	4.7	3.4	3.8	5.5

Tableau 9 Rendement minimal le long des axes $\langle 10.0 \rangle$ et $\langle 00.1 \rangle$ calculé avec la formule de Barrett (* et ** voir texte)

En ce qui concerne les atomes d'hydrogène, on peut dire qu'ils ont uniquement un effet décanalisant. L'angle de diffusion θ proton- ^1H est $< 90^\circ$, si bien que l'on n'observe pas de proton rétrodiffusé par un seul choc. Si on considère les atomes d'hydrogène de la glace, qui ont de grandes amplitudes de vibration ($0.5 \text{ \AA}$) dans les régions entre les chaînes d'oxygène, on n'a qu'une faible section efficace de Rutherford à cause du Z^2 , mais ils agissent directement et stochastiquement sur une partie importante des trajectoires, c'est-à-dire sur toutes celles qui ne sont pas "hypercanalisées" et peuvent passer d'un canal à l'autre. Cet effet est difficile à estimer et nous pensons expliquer la différence entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales données dans les tableaux ci-dessous.

Δt est le temps qui sépare la préparation de la surface de la mesure. Ces spectres ont été mesurés avec une dose d'irradiation telle que les dégâts de radiation peuvent être considérés comme négligeables (environ 20 points différents de la surface par spectre; vitesse de refroidissement $1 - 4^\circ/\text{min}$). Nous constatons que l'accord entre l'expérience et la théorie est remarquablement bon. Sauf pour les valeurs de χ le long $<00.1>$, l'amplitude de vibration, indiquée par Zajac, donne des valeurs deux fois trop grandes.

Spectre No.	$\Delta t(\text{h})$	T($^\circ\text{C}$)	Canal No.		$\chi (10^{-2})$ 100-500 $\text{\AA}$
			de	à	
073	1	-141	105	115	6 ± 1
073	1	-141	111	115	5
077	0.5	- 75	107	116	8
077	0.5	- 75	112	115	7
088	0.5 *	-153	100	116	6
088	0.5 *	-153	107	115	5
183	0.5	-125	107	112	5
165	-	- 85	105	114	5

Tableau 10 Rendement minimal de la canalisation axiale $<10.0>$

Spectre No.	$\Delta t(h)$	T(°C)	Canal No.		$\chi(10^{-2})$ 100-500 Å
			de	à	
730	-	- 88	110	121	8 ⁺¹ ₋₁
008	-	- 80	107	120	6
009	0.5	-125	116	119	4
			102	119	5
016	-	-125	104	115	6
024	-	-125	100	119	6
			116	118	5
006	22	-125	110	116	7
010	18	-125	108	114	5
011	46	-125	114	120	6
033	16	-125	114	117	7
034	0.5	-135	100	118	5
			114	116	4
035	1.5	-150	100	117	5

Tableau 11 Rendement minimal de la canalisation axiale < 00.1 >

Relevons encore que les différences plus petites que 0.02 entre les valeurs théoriques et expérimentales du rendement minimal ne s'expliquent pas par les dislocations éventuelles qui ne peuvent produire un effet sensible que pour des concentrations de l'ordre de 10^{+10} cm^{-2} selon la formule dérivée par Quéré /64/

$$\lambda = \left(\frac{b \cdot d \cdot a_{TF}}{\alpha Z_1 Z_2 e^2} E \right)^{\frac{1}{2}} \quad (24)$$

λ est le diamètre d'une zone cylindrique autour de la dislocation, dans laquelle la décanalisation est très probable, b le vecteur de Burger, d la périodicité du réseau le long de l'axe de canalisation et α une constante caractéristique du type de dislocation (dislocation-coin ou dislocation en vis).

Nous estimons, dans notre cas, un rayon critique de l'ordre de $10^3 \text{ \AA}$ et trouvons pour une concentration de 10^{10} dislocations/cm² une augmentation $\Delta\chi \sim 0.5 \%$.

Mais la structure mosaïque de blocs de dimensions de 10^{-3} à 10^{-4} cm légèrement désorientés selon des petits angles (environ 10^{-3} degrés) peut jouer un certain rôle; notons que nous n'avons pas la possibilité de travailler avec un faisceau qui soit de la dimension d'un de ces blocs.

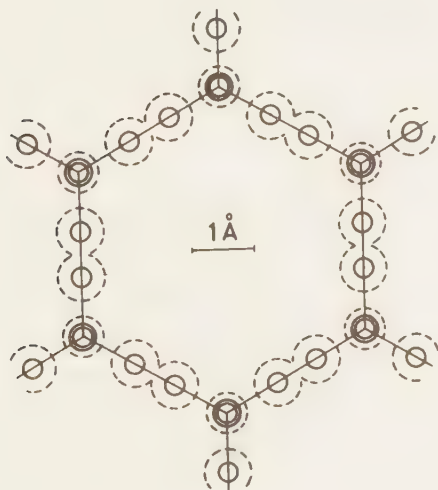


Fig. 18 Canal de la glace I_h observé le long $\langle 00.1 \rangle$

Cercle traitillé

Amplitude moyenne de vibration $\langle 21 \rangle$

Cercle plein

Rayon de Thomas-Fermi de l'oxygène (grand cercle)
Rayon de Bohr de l'hydrogène (petit cercle)

4.4. Dégâts de radiation

Examinons maintenant les dégâts de radiation que le faisceau de protons produit dans la glace. La sensibilité du cristal est considérablement plus grande pour une température inférieure à -150°C que pour des températures comprises entre -100°C et -150°C . La figure 19 illustre clairement ceci. Les dégâts étudiés entre -150°C et -185°C seront discutés en détail dans le chapitre 4.6. qui est réservé au comportement à basse température.

Les dégâts de radiation ont été étudiés à l'aide de l'analyseur mono-canal. Nous avons choisi une fenêtre d'analyse correspondant à des protons rétrodiffusés à une profondeur comprise entre $100\text{ \AA}$ et $2400\text{ \AA}$. L'augmentation du rendement minimal par unité de dose pour une température comprise entre -100°C et -150°C est relativement constante et elle vaut:

$$\frac{\Delta\chi}{\Delta Q} = 1.2 \cdot 10^{-2} \frac{1}{\text{proton/canal}}$$

Pour des températures plus basses, une dose plus petite qu'un proton par canal rend le cristal complètement désordonné par rapport à la canalisation puisque χ est alors voisin de 1.

Nous pouvons supposer que les dégâts produits par les chocs élastiques primaires des protons et secondaires des atomes de recul consistent principalement en des paires de Frenkel. Ces défauts, plus exactement les atomes interstitiels, ont un effet très marqué sur la canalisation puisqu'ils "bouchent" les canaux dans la zone délimitée par les chaînes atomiques (voir la fig. 21); l'effet qu'ils auront sera donc environ 100 fois plus important que celui des lacunes.

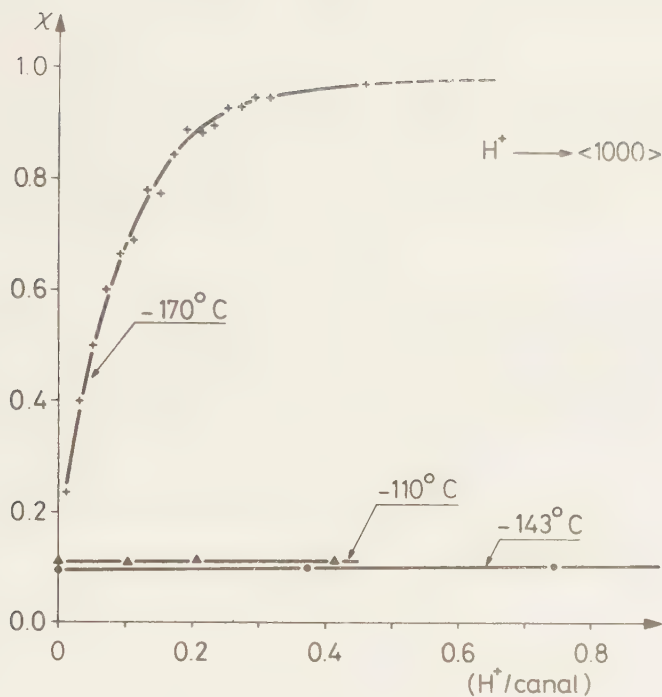


Fig. 19 Dégâts de radiation à différentes températures révélés par l'augmentation du rendement minimal en fonction de la dose d'irradiation
($x = 100$ à $2400 \text{ \AA}$)

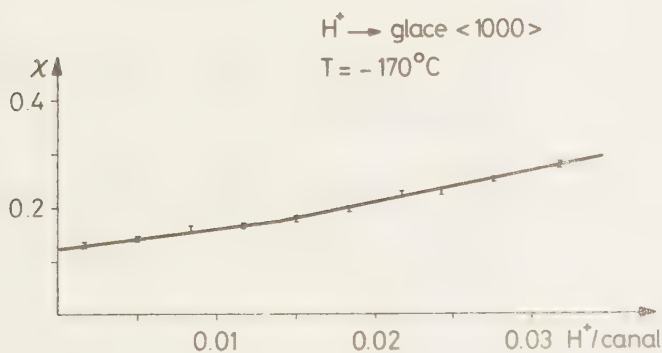


Fig. 20 Dégâts de radiation à basse température et pour de faibles doses
($x = 100$ à $800 \text{ \AA}$)

Selon Bøgh /45/, nous pouvons grossièrement estimer près de la surface la densité n' des centres de diffusion situés hors des chaînes:

$$\frac{n'}{n} = \frac{\chi' - \chi}{1 - \chi} \quad \text{où} \quad \begin{array}{l} \chi' \text{ avec défauts} \\ \chi \text{ sans défauts} \end{array} \quad (25)$$

Des mesures de double canalisation avec un faisceau de He^+ de 1 MeV permettent à Appleton /65/ d'observer dans du tungstène une variation du rendement minimal de $1.5 \cdot 10^{-2}$ pour une dose de $6 \times 10^{14} \text{ He}^+/\text{cm}^2$. Nous voyons donc que la glace est beaucoup plus sensible que les métaux aux dégâts de radiation. Cela s'explique bien si l'on pense que l'énergie de liaison protonique de la glace n'est que de 0.5 eV, alors qu'elle est de quelques eV dans les métaux.

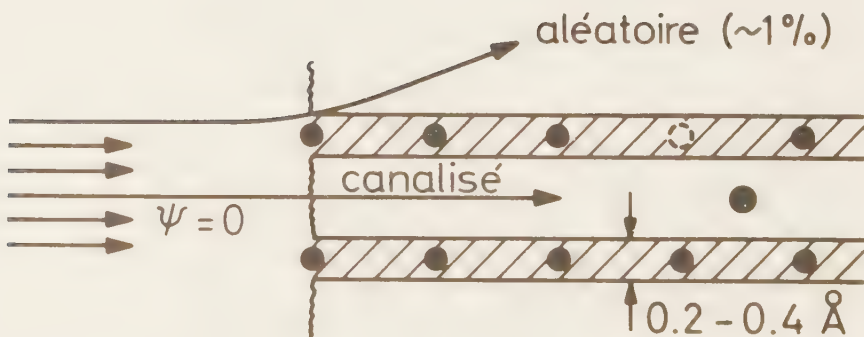


Fig. 21 Composantes canalisée et aléatoire d'un faisceau aligné

4.5. Surface de la glace

La comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales du rendement minimal montre que la glace qui sublime présente une surface complètement ordonnée.

Une couche amorphe aurait pour conséquence un effet décanalisant, c'est-à-dire une augmentation du rendement minimal. Lindhard /47/ propose la formule suivante sans tenir compte de l'effet d'écran des couches électroniques:

$$\Delta\chi = \sum_s n_s \pi \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{E \psi_{\frac{1}{2}}} \right)^2 / F \quad (26)$$

avec n_s = nombre d'atomes de type s par canal

On calcule pour une monocouche désordonnée d'eau $\Delta\chi = 2.5 \cdot 10^{-3}$. Une dizaine de couches d'eau correspondrait à $2.5 \cdot 10^{-2}$. Cette valeur serait déjà trop grande, étant donné la faible différence entre les valeurs théoriques et expérimentales du rendement minimal.

Voyons les informations que nos spectres peuvent nous donner à ce sujet. L'étalonnage de l'abscisse des spectres suivants est de 0.552 keV/canal. Chaque spectre correspond à 15 points différents de la surface, le diamètre du faisceau étant de 0.5 mm. Les spectres et le rendement minimal sont lissés à l'aide d'un ordinateur /56/ pour réduire les fluctuations statistiques. Le cristal, dont la surface est préparée à environ -80°C est refroidi avec une vitesse de l'ordre de 1 à $5^\circ/\text{min}$.

Les spectres canalisés présentent un pic à l'endroit de la surface qui rend compte du désordre superficiel et des "têtes" des chaînes réticulaires. Cette modification du spectre canalisé par une couche superficielle désordonnée est schématisée dans la fig. 22. La mesure de l'aire caractéristique de ce pic, N, permet de calculer n.d, c'est-à-dire le nombre de centres de diffusion par cm^2 par la formule de Rutherford.

$$N = N_0 \frac{d\sigma}{d\Omega} n d \quad (27)$$

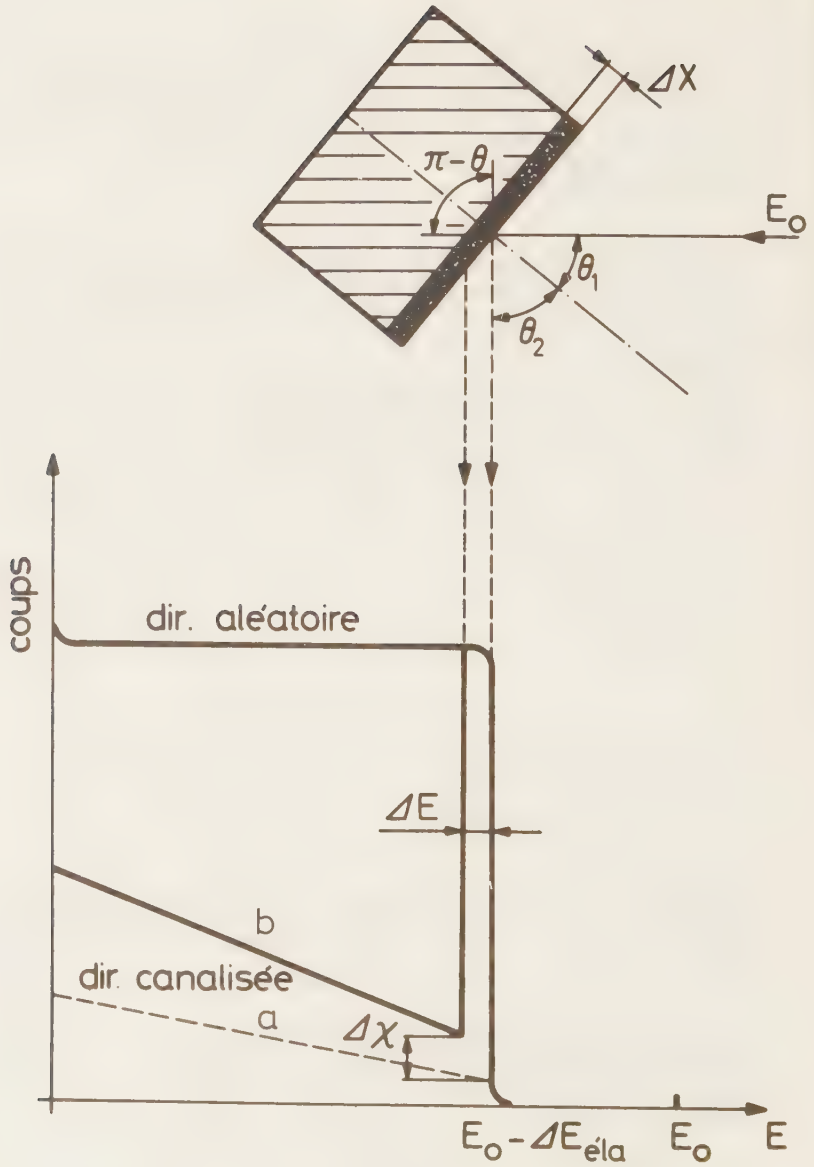


Fig. 22 Modification d'un spectre canalisé par une couche superficielle amorphe. Pic de la surface

a : spectre canalisé sans désordre superficiel

b : pic de la surface et spectre canalisé modifié

Une variante de cette méthode consiste à comparer l'aire de ce pic avec l'aire de la partie du spectre aléatoire correspondant à une profondeur donnée Δx près de la surface, c'est-à-dire là où les sections efficaces de Rutherford ne sont pas encore modifiées par des effets de diffusion multiple. L'aire du pic doit en fait être séparée du spectre de la matrice; ceci se fait par des procédés qui seront expliqués dans la thèse en préparation /56/.

Les pics caractéristiques de la surface dans nos spectres correspondent à moins de 5 couches désordonnées. Nous pouvons donc dire qu'une différence d'environ 0.01 entre les valeurs théoriques et expérimentales du rendement minimal s'expliquerait par le désordre superficiel. Pour une plus grande déviation, notre avis est qu'il faudrait plutôt en chercher la raison dans les valeurs des coefficients C et C' de la formule de Barrett, quand on l'applique à notre cas particulier ou dans les valeurs des amplitudes de vibrations utilisées.

Quant à la structure mosaïque, on ne peut pas la déterminer par canalisation mais, comme nous l'avons vu sous 4.3., elle peut avoir une certaine influence que nous estimons être inférieure à 1×10^{-2} .

Nous avons choisi d'étudier la glace surtout aux trois températures suivantes:

- $T = -125^{\circ} \text{C}$, i.e. env. 10° au-dessus de θ_r (évaporation faible: env. 1 couche/h)
- $T = -150^{\circ} \text{C}$, i.e. env. 20° au-dessous de θ_r (température de transition pour χ)
- $T = -180^{\circ} \text{C}$, i.e. env. 50° au-dessous de θ_r (température min. obtainable)

Indiquons déjà ici que l'essentiel du chapitre est résumé dans le dernier paragraphe.

Résumons sous forme de tableau les fig. 23, 24 et 25 qui représentent la condensation naturelle sur la face basale en fonction du temps de stockage; a, b, c et d représentent des spectres canalisés.

fig.	T(°C)	a (h)	b(h)	c(h)	d(h)
23	-125	0	43	-	-
24	-150	0	22	46	69.5
25	-174	0	16	40	63

Tableau 12 Condensation naturelle sur la face basale

A $T = -125^{\circ}\text{C}$, la surface ne change souvent pratiquement pas. Elle reste complètement ordonnée. Ceci est par ex. confirmé par le spectre No 10 du tableau 11, qui montre qu'après 18 h de stockage $\chi = 0.05$ près de la surface. Ceci indique avec sûreté qu'il n'existe pas de transition de phase (par ex. hexagonale-cubique) puisqu'une structure cubique sur la face basale exigerait $\chi(\text{cubique}) = 1.5\chi$ (hexagonal) dû au fait que la surface du canal $F_{\text{cub}} = F_{\text{hex}}/1.5$. Notons que, pour les faces latérales, χ ne devrait pas changer quelle que soit la structure - hexagonale ou cubique. Cependant, nos mesures montrent parfois, même sur les faces latérales, une augmentation du rendement minimal en fonction du temps. De plus, cette valeur n'est pas reproductible. Dans la majorité des cas, elle est plus grande que celle qui correspondait à la structure cubique ($\chi_{\text{cub}} = 0.09$) de la face basale. Donc, il faut en conclure que l'augmentation de χ dépend principalement des conditions du vide et ne s'explique pas par la présence d'une pellicule de glace cubique.

Nous expliquons la légère détérioration du χ de la courbe b de la fig. 23 (43 h après a) par une augmentation de la rugosité de la surface avec le temps et aussi par une très faible contamination que l'on ne peut éviter et qui est due à l'adsorption de tous les gaz dont la tension de vapeur est supérieure à la pression dans la chambre (5×10^{-7} Torr). Pour des détails, nous nous référons au Mémento sur le cryopompage d'Air Liquide en France (CEC/SCV/JJT/cc/1971).

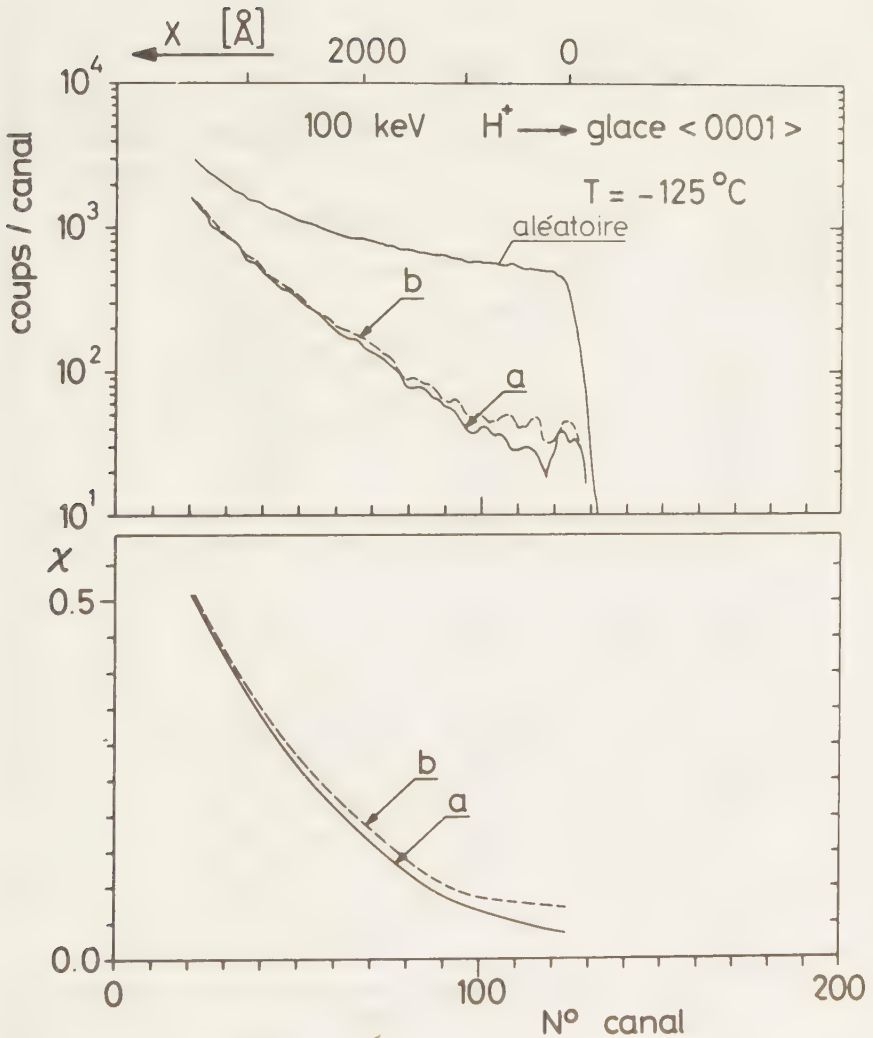


Fig. 23 Face basale de la glace hexagonale en fonction du temps de stockage à la température de -125°C , à laquelle la condensation naturelle peut être exclue

Spectres alignés après préparation de la surface

a : C n

b : 43 h

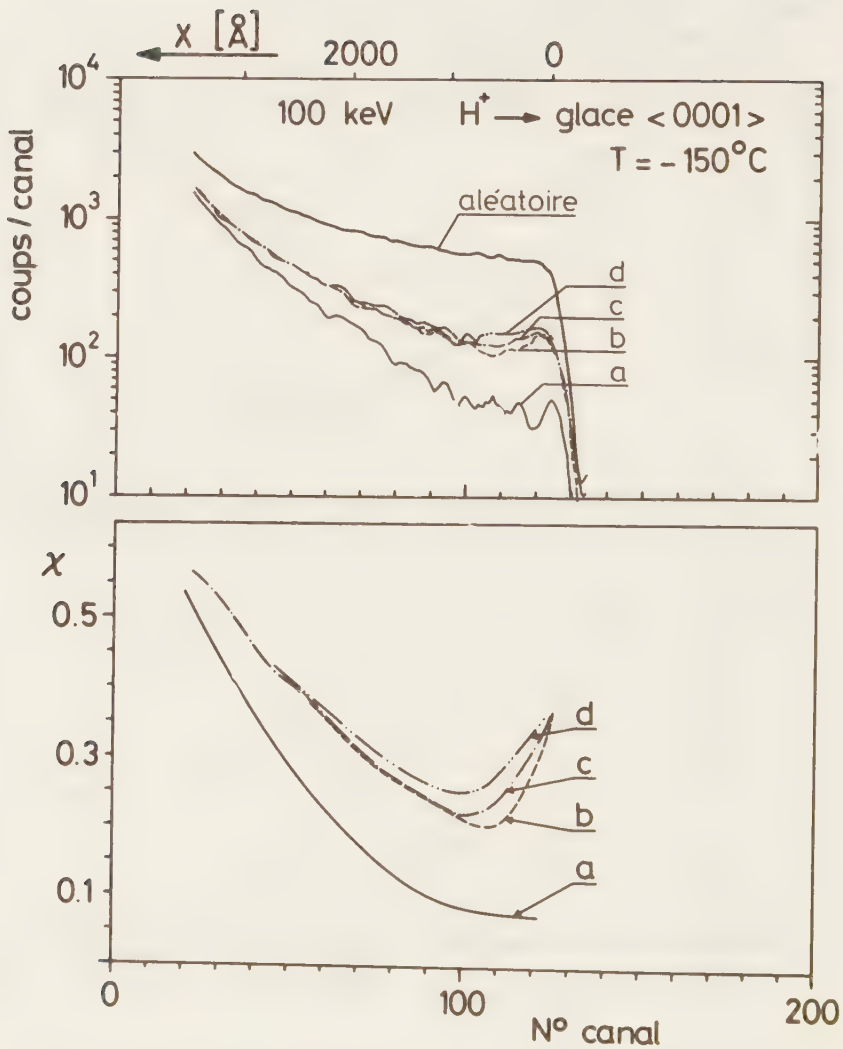


Fig. 24 Condensation naturelle de vapeur d'eau sur de la glace hexagonale à $T = -150^\circ C$

Spectres alignés après préparation de la surface

- a : 0 h
- b : 22 h
- c : 46 h
- d : 69,5 h

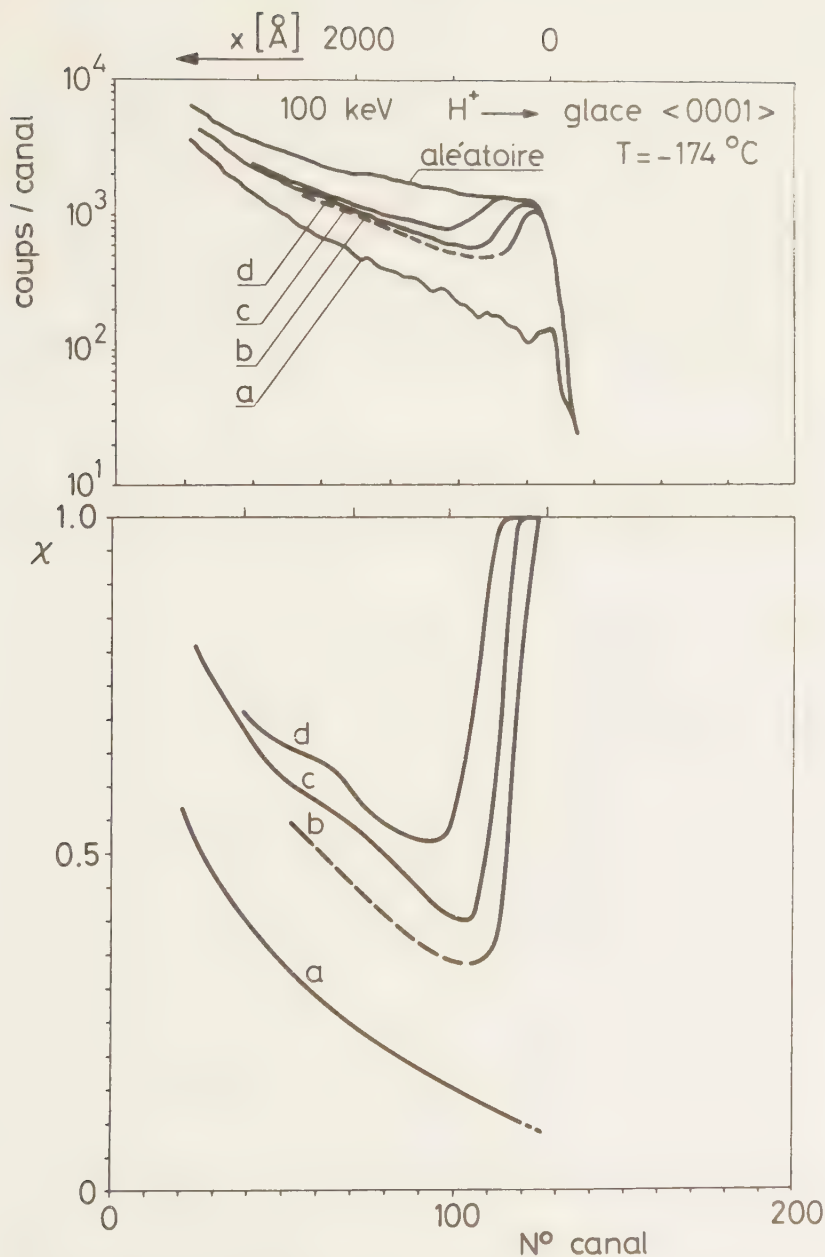


Fig. 25 Condensation naturelle de vapeur d'eau sur de la glace hexagonale à $T = -174^\circ \text{C}$

Spectres alignés après préparation de la surface

- a : 0 h
- b : 16 h
- c : 40 h
- d : 63 h

A $T = -150^{\circ}\text{C}$, nous voyons sur la fig. 24 un comportement tout à fait différent. Un "état stationnaire" est atteint après 22 h déjà. Ensuite, les changements ne sont que très faibles. Des mesures de contrôle de la pellicule adsorbée indiquent une contamination de 10 % par rapport à l'eau condensée, ce qui pourrait expliquer l'augmentation du $\chi_{\min} = 0.20$ après 22 h de stockage, mais qui n'explique pas le fait que l'état superficiel à plus long terme - jusqu'à 70 h - ne change que très peu.

A $T = -174^{\circ}\text{C}$, la fig. 25 montre des couches adsorbées sans structure déjà après 16 h et qui continuent d'augmenter avec le temps puisque le pic de la surface et χ augmentent. En résumé, dans nos conditions de travail, nos mesures montrent:

- à $T = -125^{\circ}\text{C}$ une surface cristalline hexagonale bien ordonnée
- à $T = -150^{\circ}\text{C}$ une surface cristalline sur laquelle des vapeurs d'eau condensent selon une structure encore fortement ordonnée (χ (canal No 105) = 0.22 fig. 24, courbe c après 46 h). Nous avons donc $\Delta\chi / \Delta t = 3.3 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$, c'est-à-dire moins de 1.5 couches amorphes par heure, alors que nous savons qu'il s'en est déposé au moins 3. Il s'agit probablement de l'épitaxie hexagonale, parce qu'aucune différence du rendement minimal n'a été mise en évidence dans les films déposés sur les faces basale et latérales. Ce résultat est contraire au fait qu'une pellicule cubique sur le cristal changerait le rendement minimal selon $\langle 00.1 \rangle$, mais pas selon $\langle 10.0 \rangle$. De plus, les puits planaires du film sont peu profonds à cause du désordre ($\chi_{\text{plan}} \approx 0.80$) et ils ressemblent fortement aux puits planaires de la structure hexagonale. Nous trouvons par ex. le même rapport $\chi_{\{0,1,\bar{1},0\}} / \chi_{\{1,1,\bar{2},0\}}$ pour les puits correspondants du film, mesurés aux mêmes angles φ et ψ que les puits planaires hexagonaux. Cependant, on devrait attendre une profondeur différente entre les puits des plans $\{1,1,\bar{2},0\}$ et ceux des plans correspondants de la structure cubique. Seuls ces derniers sont équidistants ($d = a/2(3)^{1/2}$),

alors que les plans $\{1,1,\bar{2},0\}$ sont séparés par des distances alternatives $d_1, d_2, d_1, \dots$ ($d_1 = a/3^{\frac{1}{2}}$, $d_2 = a/2(3)^{\frac{1}{2}}$). Quelle que soit structure hexagonale ou cubique, nous constatons toujours un certain désordre, probablement dû à la contamination. A cause de cela, la canalisation ne permet pas d'exclure avec sûreté l'ordre cubique, qui est souvent trouvé à cette température par les mesures de diffraction d'électrons résumées par ex. par Kumai /66/. Nous pensons que des images de "blocking" seraient plus efficaces pour déterminer la structure exacte.

A $T = -174^{\circ}\text{C}$, les couches adsorbées ne présentent aucune structure et nous les considérons donc comme "amorphes", probablement composées des microcristallites désorientés les uns par rapport aux autres.

Pour mieux étudier ceci, nous avons rapidement condensé depuis l'extérieur sur la face basale du cristal des couches de quelques milliers d'Angströms (env. 5000 Å). Le temps séparant la condensation de la préparation de la surface est de l'ordre d'une heure. Ce temps est court pour qu'une forte contamination puisse avoir lieu. La vitesse de dépôt était d'environ 5 monocouches/sec, c'est-à-dire 10 fois plus grande par rapport au flux des gaz résiduels arrivant à la surface. L'introduction des vapeurs d'eau se faisait par une vanne fine reliée à un récipient de verre rempli d'eau. Les fig. 26, 27, 28 et 29 ainsi que le tableau 13 rendent compte de ces mesures de condensation rapide (C.R.).

A $T = -125^{\circ}\text{C}$, les mesures de la fig. 26 confirment l'existence d'un dépôt fortement cristallin (χ (canal No 115) = 0.07), mais dont nous ne pouvons pas préciser exactement la structure, probablement hexagonale. Dans le film, nous trouvons à nouveau des puits planaires pratiquement identiques à ceux du cristal hexagonal. De plus, la valeur de $\chi_{\min} = 0.07$ est très proche de celle de la structure hexagonale.

Pour les mesures a' et b', notons que les conditions initiales de la surface avant la C.R. étaient nettement moins bonnes et cela se traduit par un ordre moins grand. Ceci montre bien que l'épitaxie complète ne peut être espérée qu'avec une surface de départ parfaitement propre.

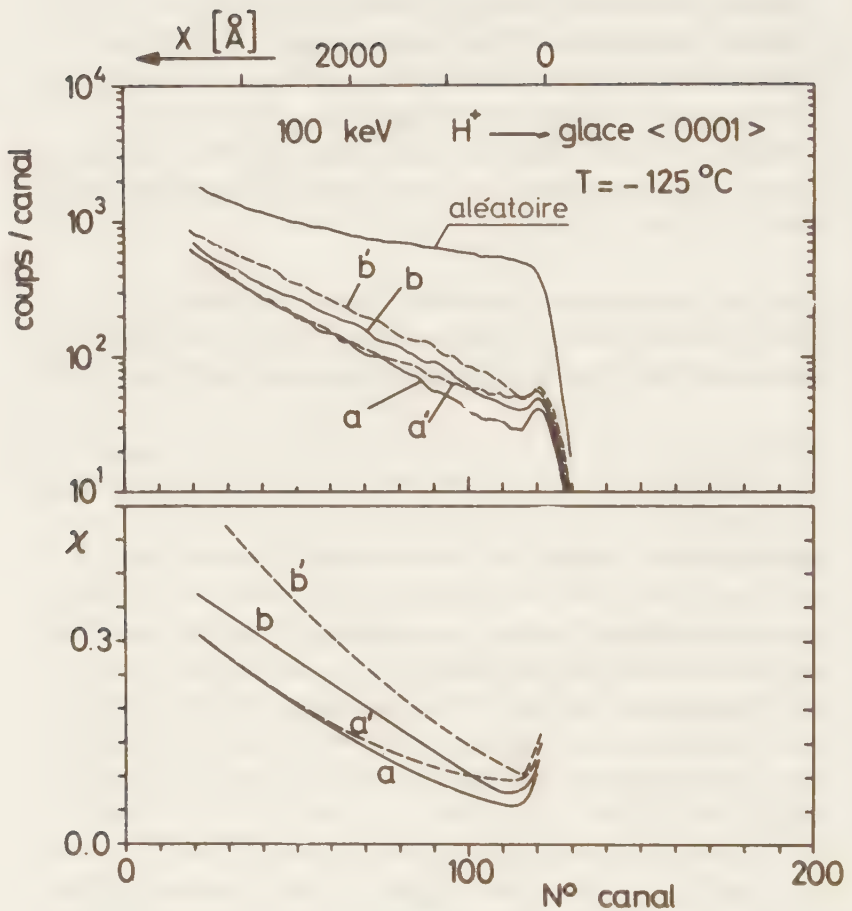


Fig. 26

Condensation rapide ordonnée de la vapeur d'eau sur de la glace hexagonale à $T = -125^{\circ}\text{C}$

Epaisseur du dépôt: $5000 \text{ \AA}$ (pour les deux séries a, b et a', b')

Spectres alignés avant la déposition: a, a'

Spectres alignés après la déposition: b, b'

La surface du spectre a' mesuré 4,5 h après préparation est faiblement contaminée

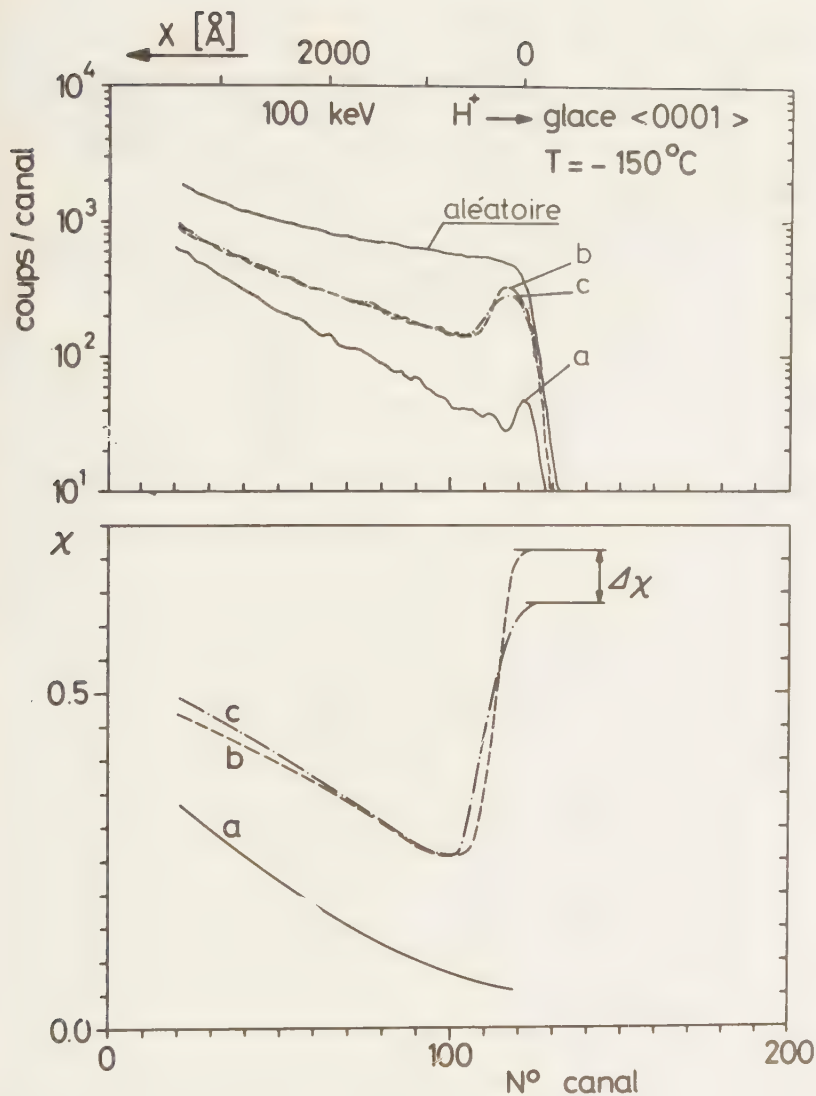


Fig. 27 Réordination à $T = -150^\circ C$ d'une couche presque amorphe .
densée rapidement; épaisseur: $\sim 250 \text{ \AA}$

Spectres alignés avant la déposition: a
après la déposition: b
après 3 h de réordination: c

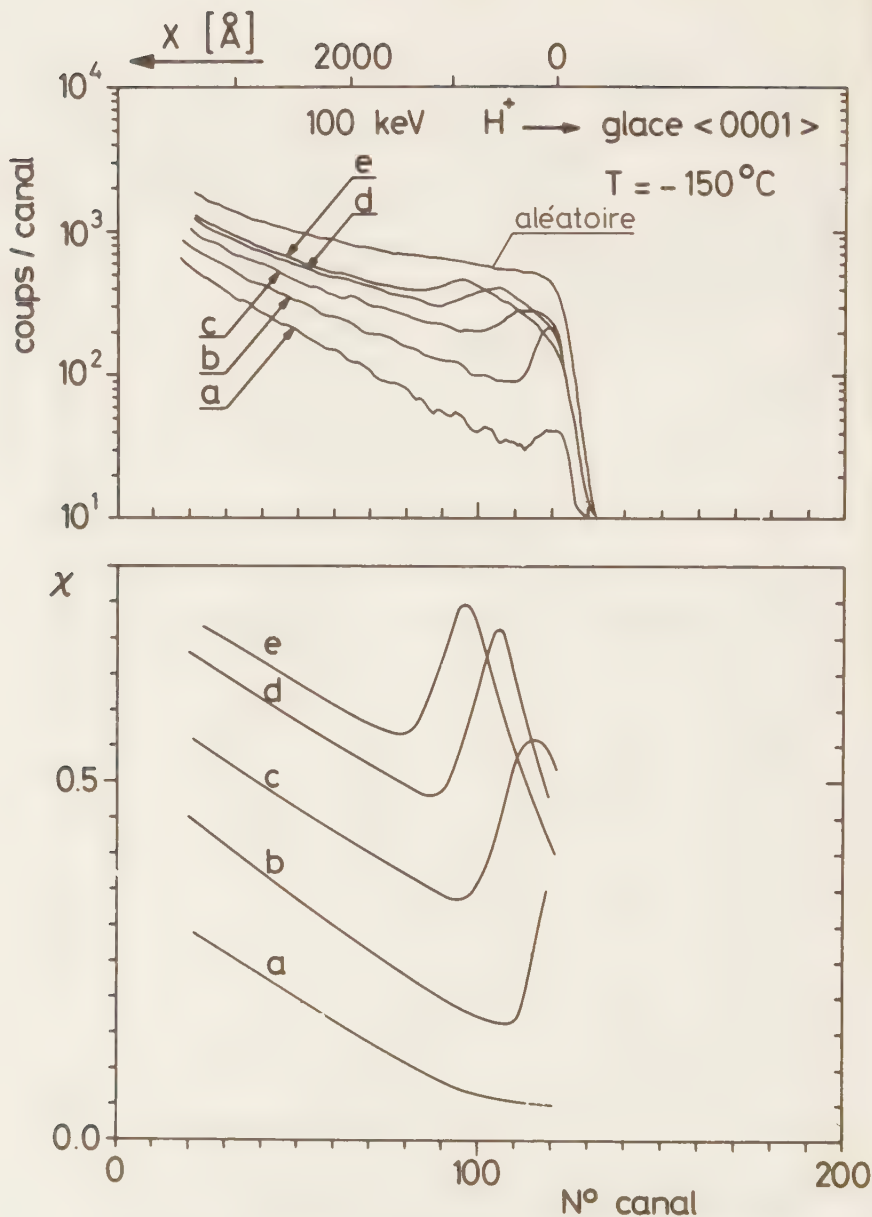


Fig. 28

Réoordination à $T = -150^\circ C$ sur la couche condensée rapidement
épaisseur: $\sim 200 \text{ \AA}$

Spectres alignés avant la déposition : a
après la déposition : b
après 21 h de stockage: c
après 43 h de stockage: d
après 64 h de stockage: e

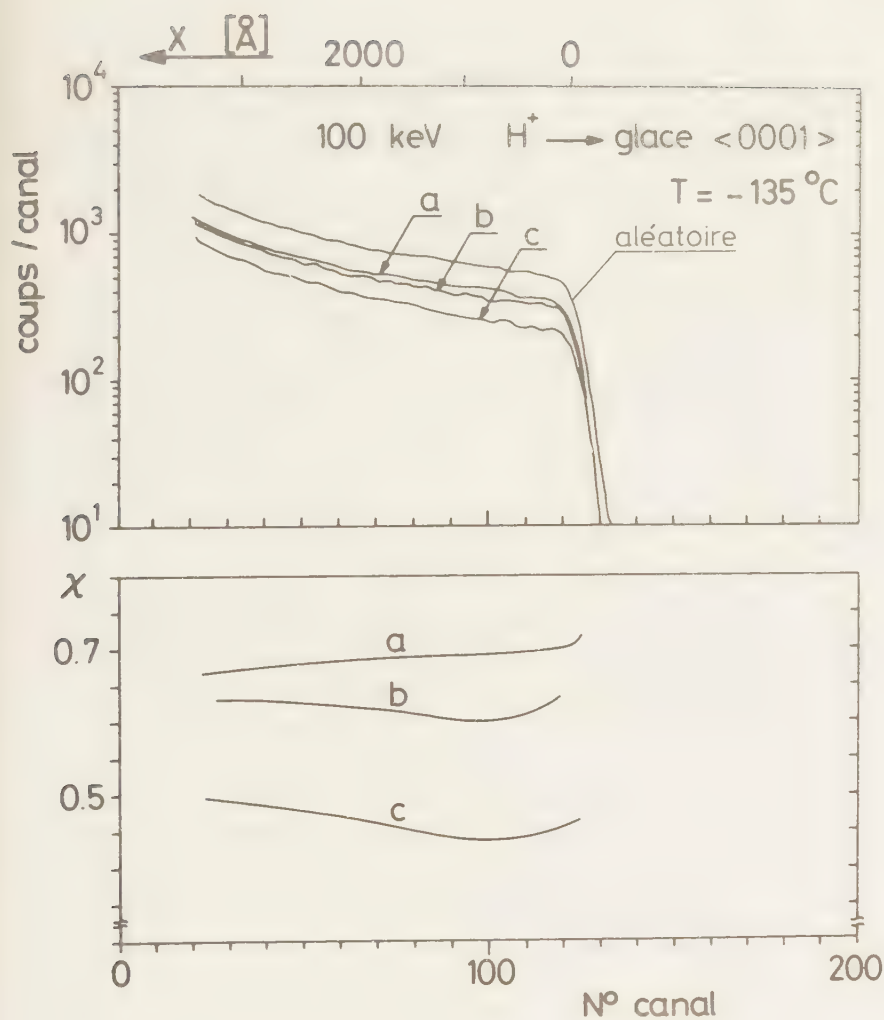


Fig. 29 Réoordination à $T = -135^\circ\text{C}$ d'une couche condensée rapidement;
épaisseur: $\approx 5000 \text{ \AA}$

Spectres alignés 0 h après la déposition: a
7 h après la déposition: b
7 h après la déposition
(meilleurs points): c

fig.	T(°C)	avant C.R.	après C.R.	stockage (h)	surface
26	-125°	a a'	b b'	-	propre contaminée
27	-150°	a	b	c (3)	couche d'env. 250 Å
28	-150°	a	b	c (21) d (43) e (64)	couche d'env. 200 Å
29	-135°	-	a	b (7) c (7)	inhomogène meilleurs points

Tableau 13 Condensation rapide (C.R.) sur la face basale

A $T = -150^{\circ}\text{C}$, la fig. 27 montre une pellicule presque complètement amorphe ($\chi \approx 0.80$). Ce comportement est différent de celui observé dans le cas de la condensation lente. Etant donné le fait qu'une contamination importante peut être exclue, le temps séparant la mesure de la préparation de la surface n'étant que d'une heure environ, il faut attribuer ce comportement à la vitesse de déposition élevée. Si la couche n'est pas trop épaisse, on observe déjà après 3 h une nette réoordination. En effet, $\Delta\chi/\Delta t = 2 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$. Cette valeur donnerait un temps de 2 jours pour la réoordination d'une couche complètement amorphe ($\chi = 1$).

Nous avons aussi observé (cf. fig. 28) un comportement différent de la couche condensée. Elle croît d'abord pendant 1 à 2 jours au rythme de 3 couches/h et les couches externes (côté vide) commencent à cristalliser après environ 40 h. Après 20 h depuis ce moment-là, la couche est déjà ordonnée d'une manière appréciable et nous trouvons une recristallisation caractérisée par $\Delta\chi/\Delta t = 4 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$, c'est-à-dire 5 fois plus petite que celle trouvée ci-dessus.

Enfin, sur la fig. 29, la recristallisation a été étudiée près du point de rosée. A cette température ($T = -135^{\circ}\text{C}$), où la surface ne sublime pas, les variations de χ doivent être attribuées à de la réordination. Le spectre b donne $\Delta\chi/\Delta t = (1-2) 10^{-2} \text{h}^{-1}$. En choisissant particulièrement bien les points de mesure sur le cristal, c'est-à-dire où la réordination est la plus avancée, nous avons obtenu la courbe c. Nous constatons que la surface devient très inhomogène, puisque nous observons non seulement des domaines caractérisés par une très forte réordination, mais aussi des endroits pour lesquels la réordination est pratiquement inexistante.

En conclusion, nous pouvons affirmer que la surface du cristal est stable jusqu'à $T = -180^{\circ}\text{C}$ et que la canalisation ne montre pas de phase cristalline cubique ou amorphe dans la région près de la surface dans le domaine de température compris entre -80°C et -180°C . D'autre part, les couches condensées sont partiellement désordonnées, le désordre augmentant lorsqu'on abaisse la température. Au-dessus de -150°C , une recristallisation partielle existe sans ambiguïté.

		-125°C	-150°C	-175°C
cristal	$\chi(x < 500 \text{ \AA})$	0.06	0.05	0.07
	structure	hexagonale	hexagonale	hexagonale sensible à la radiation ***
couche déposée	condensation naturelle	non	oui	oui
	$\chi(x < 500 \text{ \AA})$	---	0.20 - 0.30	≈ 1.0
	condensation rapide			
	$\chi(x < 500 \text{ \AA})$	0.07 ± 0.02	≈ 0.80	≈ 1.0
	structure du dépôt	hexagonal faible désordre (contami- nation ?)	désordre considérable* hexagonale ou cubique** phase amorphe méta- stable	phase amorphe stable ou cristallites désalignés
	recristal- lisation	complète	partielle	inexistante

Tableau 14 Matrice et couches superficielles adsorbées d'un cristal de
glace I_h

$\theta_r = -133^\circ\text{C}$; $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-9}$ Torr dans la chambre à réaction

* pour la canalisation, éventuellement défauts d'alignement des cris-
tallites

** prouvé par des mesures de diffraction d'électrons /66/

4.6. Effets à basse température ($T < -150^{\circ}\text{C}$)

La fig. 19 présente le rendement minimal en fonction de la dose et, comme nous l'avons déjà vu, la sensibilité aux dégâts de radiation est relativement faible jusqu'à -150°C . Par contre, pour des températures inférieures à -150°C , elle augmente d'une manière absolument indiscutable. La fig. 20 montre encore mieux à quel point cette sensibilité est grande. En effet, une dose d'un proton pour 100 canaux entraîne déjà une augmentation de χ de $3 \cdot 10^{-2}$. La dose de 0.3 proton/canal rend donc le cristal amorphe. Cette sensibilité anormale se manifeste aussi très clairement dans la fig. 30, où $\chi(T)$ est représenté; on remarque qu'à la température d'environ -150°C correspond un minimum tout à fait remarquable. Rappelons que la formule de Barrett (équation 23) prédit une dépendance pratiquement linéaire de χ avec la température, puisque le carré de l'amplitude moyenne des vibrations thermiques $\langle u_2^2 \rangle = 2 \langle u_1^2 \rangle$ décroît selon la formule 18 approximativement linéaire, si $T > 0.6 \theta = -158^{\circ}\text{C}$ (cf. p. 53).

Si la sensibilité aux dégâts de radiation était constante, on observerait une droite dont l'ordonnée à l'origine augmenterait avec la dose, mais dont la pente serait constante. Notre droite est brisée aux alentours de -150°C ; cela indique une sensibilité aux dégâts qui croît quand la température décroît. Il ne s'agit pas simplement d'une variation brusque de la sensibilité à -150°C , qui est au-dessous de cette valeur à nouveau constante et indépendante de la température. Cela se traduirait par un saut brusque de χ à cette température, et $\chi(T)$ diminuerait à nouveau (dû aux vibrations thermiques réduites) à plus basse température avec la même pente que dans le domaine $T > -150^{\circ}\text{C}$.

Une explication à cette sensibilité plus grande est difficile à trouver. On pourrait penser qu'il s'agit plutôt d'une décanalisation due à plusieurs couches superficielles désordonnées. Comme nos spectres ne présentent pas de pic de la surface plus important à ces basses températures et que nous avons mesuré, comme le montre la fig. 31, un rendement minimal plus petit à -150°C qu'à -175°C , alors que $\chi(-175^{\circ}\text{C})$ avait été mesuré avant $\chi(-150^{\circ}\text{C})$, nous pouvons affirmer que cette explication doit être rejetée. Une autre explication consisterait à

supposer que les protons créent dans le cristal une charge qui ne serait pas complètement neutralisée au-dessous de -150°C , bien que la surface du cristal soit, elle, neutralisée. On peut également rejeter cette hypothèse si on se réfère aux mesures de mobilité dans la glace d'Eckener /53/, qui indique une mobilité protonique $\mu = 1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ aussi bien à -170°C qu'à -140°C et un maximum de 2×10^{-3} à -155°C .

Nous pensons donc qu'on pourrait trouver une autre explication qui soit en accord avec les anomalies de la glace observées par les chercheurs suivants:

- a) Dengel, Riehl /55/ ont constaté un pic de la constante diélectrique à -170°C . Ils l'expliquent par de la ferroélectricité dont la température de Curie serait justement de -170°C . Ils introduisent aussi une deuxième température de Curie à -138°C pour expliquer leurs mesures de courant de polarisation.
- b) Eckener /53/ a mesuré un maximum très prononcé de la mobilité protonique à -155°C .
- c) Helmreich /52/ parle d'une transformation de phase induite par des impuretés pour expliquer les anomalies de la vitesse du son qu'il mesure à -120°C .
- d) Matsuo /54/ et Pick /57/ indiquent une discontinuité de la chaleur spécifique à pression constante à -170°C /54/ et à -150°C /57/.

On peut exprimer différemment la forte sensibilité aux dégâts de radiation. Les pertes élastiques nucléaires, qui ne constituent qu'une petite fraction d'environ 1 % de l'énergie incidente, peuvent créer des défauts constitués d'un atome ou bien d'une molécule dans une position interstitielle, mais leur densité est très probablement trop petite pour être observée. La majorité des pertes de freinage est due aux chocs inélastiques électroniques, qui peuvent créer des défauts composés des paires électron-trou de densité suffisante. Dans le voi-

sinage de tels défauts, de nombreuses liaisons sont probablement rompues, ce qui cause de fortes distorsions du réseau et des déplacements de molécules hors de la position d'équilibre sur des distances comparables au rayon critique de canalisation $\rho_c \approx 0.2 \text{ \AA}$ donnant lieu à une forte décanalisation. Ces défauts ont une certaine mobilité, qui varie fortement avec la température; elle permet la recombinaison des paires ou la formation d'agglomérats ("clusters"). Nos mesures montrent une faible dépendance de la dose au-dessus de -150°C , qui augmente si la température descend. Ainsi, au-dessus de -150°C , le rétablissement du réseau serait rapide (recombinaison presque immédiate), tandis qu'au-dessous de -150°C , ce processus est trop lent et le rétablissement ne se fait que partiellement.

En conclusion, nous observons une sensibilité anormale à la radiation en-dessous de -150°C , qui était inconnue jusqu'à maintenant et qui confirme l'existence d'anomalies caractéristiques d'une transition de phase encore peu connue. Nous pensons que cette phase est métastable et qu'elle est provoquée dans notre cas par l'apport d'énergie des protons contenant une grande concentration de défauts, car le rétablissement devient trop lent à $T < -150^\circ\text{C}$.

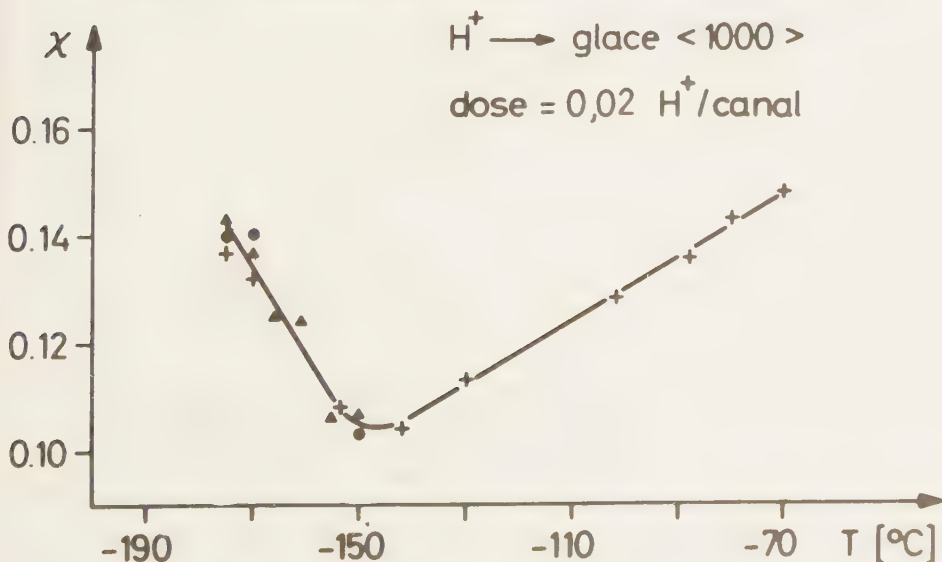


Fig. 30 Rendement minimal en fonction de la température

+ , Δ , o : différentes séries de mesures

$x = 100 \text{ à } 800 \text{ \AA}$

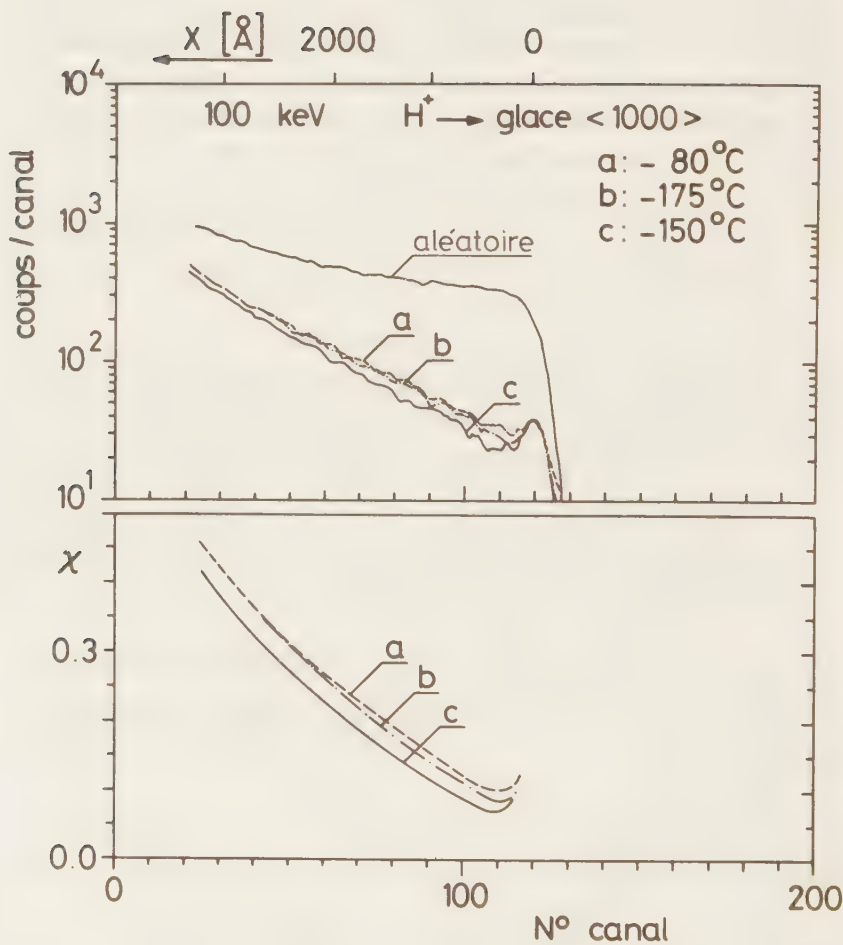


Fig. 31 Spectres canalisés en fonction de la température.
 (Le spectre b est mesuré avant le spectre c)

Dose : $\approx 0.02 \text{ H}^+/\text{canal}$

5. CONCLUSIONS

Le but de cette première étude de canalisation dans la glace était de déterminer sa structure superficielle à basse température. Les mesures prouvent qu'il est possible de préparer une surface cristalline exempte de désordre par décapage ionique et sublimation simultanée. L'aire du pic caractéristique d'une surface soigneusement préparée correspond à un désordre de deux monocouches superficielles seulement.

L'analyse des paramètres caractéristiques de la canalisation, ψ_1 et χ , basée sur les formules de Barrett, ne donne pas de déviation significative entre l'expérience et la théorie. Elle prouve que, dans la glace, la canalisation est principalement déterminée par le sous-réseau d'oxygène - la contribution des atomes d'hydrogène peut être négligée en bonne approximation - et que les vibrations du réseau déterminent d'une manière prédominante les valeurs ψ_1 et χ .

Aucun désordre intrinsèque anormal n'est observé entre -70°C et -185°C pendant plusieurs jours au voisinage d'une surface fraîchement préparée. Toutes les variations des spectres canalisés s'expliquent uniquement par la condensation de vapeur d'eau résiduelle. Une transformation spontanée de la phase hexagonale à la phase cubique n'est pas observée à l'interface solide-gaz. Elle devrait se produire préférentiellement dans la couche superficielle si, au-dessous d'une certaine température, la phase cubique était thermodynamiquement plus stable (énergie de Gibbs plus petite).

Une forte sensibilité aux dégâts de radiation est observée au-dessous de -150°C . Nous l'expliquons soit par une transition de phase, probablement métastable provoquée par l'énergie des protons incidents, soit par des défauts de radiation composés des paires électron-trou ou de type Frenkel, qui causent une forte distorsion du réseau dans leur voisinage.

De nombreuses études d'analyse thermique et de diffraction ont mis en évidence trois structures différentes de glace dans les pellicules polycristallines. Celles-ci sont déposées à basse température et à basse

pression à partir de la vapeur d'eau soit résiduelle, soit amenée de façon contrôlée de l'extérieur. Les domaines d'existence de ces phases se chevauchent et varient considérablement selon les auteurs: la structure hexagonale a été observée au-dessus de -130°C , la structure cubique entre -75°C et -165°C et la phase amorphe à une température inférieure à -120°C .

La canalisation a permis d'étudier pour la première fois la condensation cristalline cohérente (croissance épitaxiale) à une température pour laquelle de nombreuses études ne font état que de structure amorphe. Mais cela n'a réussi qu'après avoir modifié complètement le système de pompage et réduit considérablement la pression partielle de vapeurs condensables contenues dans le gaz résiduel, p. ex. celle de la vapeur d'eau à $2 \cdot 10^{-9}$ Torr (point de rosée: -133°C). Le taux de déposition à basse température $T < -133^{\circ}\text{C}$ n'est que d'environ 3 monocouches/h; il permet d'observer la recristallisation dans la couche déposée à -135°C et -150°C après 3 heures déjà.

La transformation du système de pompage a radicalement modifié la structure cristalline des couches condensées.

Avant, nous ne pouvions observer la canalisation qu'au-dessus de -90°C en élevant la température du cristal ($\Delta T/\Delta t \approx 1^{\circ}\text{C}/\text{min}$); en l'abaissant à la même vitesse, la canalisation disparaissait entre -120°C et -130°C parce qu'un dépôt non ordonné se formait par condensation de la vapeur d'eau résiduelle (~ 1 monocouche/sec).

Après, nous observons la canalisation jusqu'à -185°C (température minimale obtainable) et la croissance épitaxiale jusqu'à -150°C .

Nous concluons donc que la qualité du gaz résiduel revêt une grande importance pour la discussion des structures à basse température. Avec une surface stable au-dessous de -100°C dans une chambre dont les parois sont à la température ambiante, l'effet de cryosorption cause une conta-

mination considérable, principalement d'hydrocarbures, détectable par la rétrodiffusion des protons, qui permet de déterminer la masse des atomes étrangers incorporés dans le dépôt. La fraction d'impuretés atteint 1 à 10 % de l'eau déposée; elle est pratiquement inévitable avec un système contenant une pompe à diffusion. A basse température surtout, il est important que le flux de la matière à déposer soit grand par rapport au flux provenant du gaz résiduel afin d'éviter l'inclusion d'impuretés adsorbées en surface. Ainsi, la contamination ne peut être exclue dans un vide poussé, à moins que certaines précautions soient prises. Cela pourrait expliquer l'absence de reproductibilité des domaines d'existence des phases hexagonale, cubique et amorphe.

Une étude plus poussée de la croissance cristalline à partir de la phase gazeuse au-dessous de -150°C devrait être faite dans l'ultravide, soit par diffraction électronique, soit par canalisation, afin de déterminer le domaine de stabilité des phases cubique et amorphe.

REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier très sincèrement le professeur C. Jaccard, directeur de ce travail de thèse, pour toutes les idées et les conseils de valeur qu'il m'a donnés. Ce travail a bénéficié de nombreuses discussions stimulantes, pendant lesquelles j'ai pu apprécier ses grandes connaissances de la physique de la matière condensée.

Ma reconnaissance va aussi au professeur J. Rossel, directeur de l'Institut de Physique de l'Université de Neuchâtel, qui m'a donné la possibilité d'effectuer ce travail.

J'exprime ma vive gratitude et des remerciements amicaux à mon collègue, M. Roulet, pour sa collaboration fructueuse et son aide continue dans la préparation de nos thèses respectives.

Mes remerciements vont aussi au professeur M.A. Aegerter, au Dr. T. Iida et à tous mes collègues du groupe de physique du solide pour leur collaboration et leur esprit de camaraderie.

J'exprime également ma reconnaissance au personnel administratif par M. J.-P. Wagner et surtout au personnel technique par leurs chefs respectifs, MM. S. Margot, Y. Robert-Grandpierre, F. Moser et J.-L. Dupert, qui ont effectué avec grand soin de nombreuses modifications indispensables concernant l'accélérateur, la chambre à réaction et surtout le système de vide. A cette place, j'aimerais spécialement remercier M. J.-P. Bourquin de toute son aide et tout son enthousiasme à la résolution de plusieurs problèmes techniques d'une assez grande complexité. Je remercie aussi MM. Grandjean et Schneiter de la préparation des dessins et clichés.

Une partie des cristaux étudiés a été obligeamment fournie par le Dr. J.-H. Bilgram, de l'Institut du professeur Gränicher, de l'EPF Zurich.

Ce travail a été réalisé grâce à l'appui financier du Fonds National Suisse pour la Recherche Scientifique.

Bibliographie

- /1/ Stark, J. 1912 Phys. Zeitschrift 13, 974
- /2/ Fluit, J.M. 1962 Conf. Proc. : le bombardement ionique,
Ed. J.J. Trillat, C.N.R.S. Paris, p. 119
- /3/ Robinson, M.T. et al 1962 Conf. Proc. : le bombardement ionique,
Ed. J.J. Trillat, C.N.R.S. Paris, p. 105
- /4/ Davies, J.A. 1962 Phys. Rev. Letters 9, 10, 419
- /5/ Piercy, G.R. et al 1963 Phys. Rev. Letters 10, 399
- /6/ Lutz, H. et al 1963 Phys. Letters, 5, 113
- /7/ Nelson, R.S. et al 1963 Phil. Mag. 8, 1677
- /8/ Silsbee, R.H. 1957 J. Appl. Phys. 28, 1246
- /9/ Wigner, E.P. 1946 J. Appl. Phys. 17, 857
- /10/ Lehmann, C. et al 1961 Z. Physik, 162, 2, 203
- /11/ Brandt, W. 1968 Sci. American 218, 91 -8, March
- /12/ Gemmel, D.S. et al 1965 Phys. Rev. Lett. 14, 945
- /13/ Tulinov, A.F. et al 1965 Phys. Lett., 18, 304
- /14/ Kaminsky, M. 1969 Phys. Rev. Lett., 21, 819
- /15/ Lindhard, J. 1969 Proc. Roy. Soc. A. 311, 11
- /16/ Valenzuala, A. et al 1972 Phys. Rev. B 6, (1), 95
- /17/ Whaling, W. 1958 Handbuch der Physik 34, 201
- /18/ Mayer, J.W. 1972 dans "Atomic Collisions in Solids 4,
Ed. S. Anderson et al, Gordon and Breach
p. 131
- /19/ Tulinov, A.F. 1965 Dokl. Akad. Nauk SSSR 162, 546
- /20/ Puzanov, A.A. 1973 Sov. Phys. cristallography 17 (4)
- /21/ Lonsdale, K. 1958 Proc. Roy. Soc. A. 247, 424

- /22/ Kamb, B. 1973 dans "Phys. and Chem. of Ice", Proc. Intern. Symp. Ottawa, Ed. E. Whalley et al, Royal Society of Canada
- /23/ Whalley, E. 1969 dans "Phys. of Ice", Ed. N. Riehl et al, Plenum Press, New York
- /24/ Bernal, J.D. et al 1933 J. Chem. Phys. 1, 515
- /25/ Peterson, S.W. et al 1957 Acta Cryst. 10, 70
- /26/ König, H. 1943 Z. Krist. 105, 279
- /27/ Allen, L.C. 1973 dans "Phys. and Chem. of Ice", Proc. Intern. Symp. Ottawa, Ed. E. Whalley et al, Royal Society of Canada
- /28/ Haltenorth, H. et al 1969 dans "Phys. of Ice", Ed. N. Riehl et al, Plenum Press, New York
- /29/ Jaccard, C. 1967 dans "Physics of Snow and Ice (The Institute of Low Temperature Science, Hokkaido Univ. p. 173).
- /30/ Bullemer, B. 1969 dans "Phys. of Ice", Ed. N. Riehl et al, Plenum Press, New York
- /31/ Fletcher, N. 1962 Phil. Mag. 7, 255
- /32/ Jellinek, H.H.G. 1967 Journal of Colloid and Interface Science 25, 192
- /33/ v. Hippel, I.A. et al 1971 J. Chem. Phys. 54, 134, 145, 150
- /34/ Jaccard, C. 1959 Helv. Physica Acta, 32, 89
- /35/ Eigen, M. 1964 Ber. Bunsen Ges., 68, 19
- /36/ Onsager, L. 1973 dans "Phys. and Chem. of Ice", Proc. Intern. Symp. Ottawa, Ed. E. Whalley et al, Royal Society of Canada
- /37/ Jaccard, S. 1968 Travail de diplôme, Institut de Physique de Neuchâtel

- 111.
- /38/ Roulet, M. 1969 Travail de diplôme, Institut de Physique de Neuchâtel
- /39/ Maire, P.A. 1964 Travail de diplôme, Institut de Physique de Neuchâtel
- /40/ Janni, J.F. 1966 US Air Force Weapons Laboratory Techn. report No AFWL - TR - 65 - 150
- /41/ Williamson, F.W. et al 1966 Centre d'Etudes Nucléaires Saclay. Rapport CEA R - 3042
- /42/ Northcliffe, L.C. 1970 Nuclear Data Tables, 7, 3-4, 254
- /43/ Lindhard, J. 1965 Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat.-Fys. Medd. 34, 14
- /44/ Barrett, J.H. 1971 Phys. Rev. B, 3, 5, 1527
- /45/ Bøgh, E. 1967 Proc. of the Intern. Conf. on Solid State Phys. Research with Accelerators, Ed. A.N. Golland, Brookhaven Nat. Lab. 11973
- /46/ Davies, J. 1970 Physics of Ionized Gases, Inst. "J. Stefan", Ljubljana
- /47/ Morgan, D.V. 1973 Channeling, John Wiley & Sons
- /48/ Nelson, R.S. 1968 The Observation of Atomic Collisions in Solids, North Holland Publ. Comp.
- /49/ Anderson, J.V. et al 1970 Phys. Rev. B, 1, 2063
- /50/ Huber, H. et al 1972 Rad. Effects, 12, 241
- /51/ Huber, H. et al 1973 dans "Phys. and Chem. of Ice", Proc. Intern. Symp. Ottawa, Ed. E. Whalley et al, Royal Society of Canada
- /52/ Helmreich, D. 1973 dans "Phys. and Chem. of Ice", Proc. Intern. Symp. Ottawa, Ed. E. Whalley et al, Royal Society of Canada, p. 291
- /53/ Eckener, V. 1973 dans "Phys. and Chem. of Ice", Proc. Intern. Symp. Ottawa, Ed. E. Whalley et al, Royal Society of Canada

- /54/ Matsuo, T. 1973 dans "Phys. and Chem. of Ice", Proc. Intern. Symp. Ottawa, Ed. E. Whalley et al, Royal Society of Canada, p. 272
- /55/ Dengel O. et al 1964 Phys. Letters, 9, 291
- /56/ Roulet, M. 1974 Thèse, Institut de Physique de Neuchâtel (en préparation)
- /57/ Pick, M.A. 1971 Z.f. Naturforschung 26a, 810
- /58/ Delafosse, J. 1961 Les calculs de la Technique du Vide Soc. française des ingénieurs et techniciens du vide
- /59/ Sugasaki, M. et al 1969 dans "Phys. of Ice", Ed. N. Riehl et al, Plenum Press, New York, p. 329
- /60/ Zajac, A. et al 1973 dans "Phys. and Chem. of Ice", Proc. Intern. Symp. Ottawa, Ed. E. Whalley et al, Royal Society of Canada, p. 128
- /61/ Feldman, L.C. 1966 Ph. D. Thesis, Rotgers University
- /62/ Schlosser, E.G. 1967 Magnetische Schirmung u. Abschirmung elektrischer Messgeräte I, II. Archiv für Technisches Messen, Höchst, Frankfurt/Main
- /63/ Cross, J.D. 1969 dans "Phys. of Ice", Ed. N. Riehl et al, Plenum Press, New York, p. 81
- /64/ Quéré, Y. 1968 Phys. Stat. Solidi, 30, 173
- /65/ Appleton, B.R. et al 1970 Atomic Collision Phenomena in Solids, Ed.D.W. Palmer, M.W. Thompson, P.D. Townsend, North-Holland, p. 417
- /66/ Kumai, M. 1968 Journal of Glaciology, 7 (49), 95

CURRICULUM VITAE

Nom: Huber

Prénom: Johann

Etat civil: marié, 2 enfants

Date de naissance: 30 septembre 1942

Originaire de: Hienheim (Allemagne)

Nationalité: Allemande

Parents: Johann Huber, menuisier
Walburga Huber, née Thoma
4 frères et soeurs

Ecoles:

dès 1948 à 1954	Ecole primaire à Hienheim
1954 à 1960	Gymnasium der Benediktiner in Rohr
1960 à 1963	Neues Gymnasium Nürnberg
juillet 1963	Certificat de maturité
dès octobre 63	Etudes de physique à la "Technische Hochschule", à Munich
novembre 1965	Examens intermédiaires (Diplom-Vorprüfung)
dès mai 1967	Travail de diplôme chez le professeur N. Riehl
1969	Certificat de diplôme
dès mai 1969	Assistant de M. le professeur C. Jaccard, à l'Institut de Physi- que de l'Université de Neuchâtel; préparation de ce travail de thèse en physique de la matière condensée.

Travaux pratiques
dans l'industrie:

1962 / 1963	Siemens & Halske Transformatorwerk, Nürnberg
1964	Siemens & Halske Zentral-Laboratorium, München

Publications.

Surface structure of ice studied by proton channeling,
publié dans "Atomic collisions in solids IV", Gordon
and Breach 1972

Channeling of H^+ , D^+ , He^+ in ice: Surface disorder
and chlorine location, publié dans "Physics and
Chemistry of Ice", Ottawa 1973

